



등록특허 10-2493530



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년02월01일  
(11) 등록번호 10-2493530  
(24) 등록일자 2023년01월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01G 11/86* (2013.01) *H01G 11/02* (2013.01)  
*H01G 11/06* (2023.01) *H01G 11/28* (2013.01)  
*H01G 11/32* (2013.01) *H01G 11/46* (2013.01)  
*H01G 11/70* (2013.01)
- (52) CPC특허분류  
*H01G 11/86* (2021.01)  
*H01G 11/02* (2021.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7015948
- (22) 출원일자(국제) 2016년11월18일  
심사청구일자 2021년11월15일
- (85) 번역문제출일자 2018년06월05일
- (65) 공개번호 10-2018-0084840
- (43) 공개일자 2018년07월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/062881
- (87) 국제공개번호 WO 2017/091474  
국제공개일자 2017년06월01일
- (30) 우선권주장  
14/757,124 2015년11월23일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문현  
KR1020150104109 A  
KR1020140097967 A  
KR1020150123905 A

(73) 특허권자  
나노텍 인스트러먼츠, 인코포레이티드  
미합중국 오하이오 45404 데이튼 맥쿡 애비뉴  
1240

(72) 발명자  
자류 아루나  
미국 오하이오주 45066 스프링보로 퍼킨 로드  
2749 아루나 자류  
장 보르 제트.  
미국 오하이오주 45458 센터빌 이스트 소셜 로우  
로드 2301 나노텍 인스트러먼츠

(74) 대리인  
장훈

전체 청구항 수 : 총 35 항

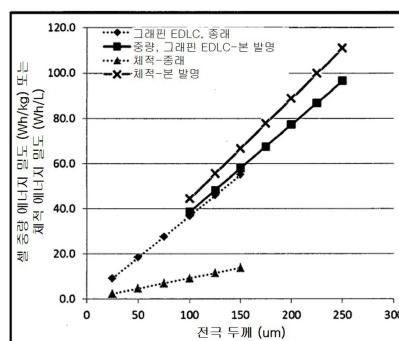
심사관 : 황승희

(54) 발명의 명칭 높은 활성의 질량 부하량을 갖는 수퍼커패시터 전극 및 셀

**(57) 요약**

수퍼커패시터 셀용 전극의 제조 방법으로서, (A) 복수의 전기 전도성 다공질 층, 및 액체 또는 젤 전해질과 혼합되어 있는 전극 활물질과 임의의 전도성 첨가제로 구성된 복수의 습식 전극 층을 제조하는 단계로서, 전도성 다공질 층은 상호연결된 전도성 경로 및 적어도 80 체적%의 세공을 함유하는, 단계; 및 (B) 원하는 갯수의 다공질 층과 원하는 갯수의 습식 전극 층을 교대로 중첩 및 통합하여, 100  $\mu\text{m}$  이상(바람직하게는 200  $\mu\text{m}$  초과, 보다 바람직하게는 400  $\mu\text{m}$  초과, 추가로 보다 바람직하게는 600  $\mu\text{m}$  초과, 가장 바람직하게는 1,000  $\mu\text{m}$  초과)의 두께를 갖는 전극을 형성하는 단계를 포함하는, 수퍼커패시터 셀용 전극의 제조 방법.

대 표 도 - 도11



(52) CPC특허분류

*H01G 11/06* (2022.08)

*H01G 11/28* (2013.01)

*H01G 11/32* (2022.08)

*H01G 11/46* (2022.08)

*H01G 11/70* (2022.08)

*Y02E 60/13* (2020.08)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

수퍼커패시터 셀의 제조 방법으로서,

- (A) 복수의 전기 전도성 다공질 층, 제1 액체 또는 젤 전해질과 혼합되어 있는 애노드 활물질과 임의의 전도성 첨가제로 구성된 복수의 습식 애노드 층, 및 제2 액체 또는 젤 전해질과 혼합되어 있는 캐소드 활물질과 임의의 전도성 첨가제로 구성된 복수의 습식 캐소드 층을 제조하는 단계로서, 상기 전도성 다공질 층은 상호연결된 전도성 경로 및 적어도 80 체적%의 세공을 함유하는, 단계;
- (B) 원하는 갯수의 상기 다공질 층과 원하는 갯수의 상기 습식 애노드 층을 중첩 및 통합하여, 100  $\mu\text{m}$  내지 5 mm의 두께를 갖는 애노드 전극을 형성하는 단계;
- (C) 다공질 분리막 층을 상기 애노드 전극과 접촉하여 위치시키는 단계;
- (D) 원하는 갯수의 상기 다공질 층과 원하는 갯수의 상기 습식 캐소드 층을 중첩 및 통합하여, 상기 다공질 분리막과 접촉하는 캐소드 전극을 형성하는 단계로서, 상기 캐소드 전극이 100  $\mu\text{m}$  내지 5 mm의 두께를 갖고, 상기 단계 (D)가 단계 (B) 전 또는 후에 실행되는, 단계; 및
- (E) 상기 애노드 전극, 다공질 분리막, 및 캐소드 전극을 하우징 내에서 조립 및 밀봉하여 상기 수퍼커패시터 셀을 제조하는 단계

를 포함하되,

상기 애노드 전극, 상기 캐소드 전극, 또는 이들 둘 다가 7  $\text{mg}/\text{cm}^2$  내지 100  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 물질 질량 부하량을 갖는, 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 애노드 활물질, 상기 캐소드 활물질, 또는 이들 둘 다가 탄소 물질의 다수의 입자, 다수의 그래핀 시트, 또는 이들 둘 다를 함유하고, 상기 다수의 그래핀 시트가 각각 1 내지 10개의 그래핀 평면을 갖는 단일층 그래핀 또는 소수층 그래핀을 함유하며, 건조 상태에서 측정할 때 상기 탄소 물질의 다수의 입자가 500  $\text{m}^2/\text{g}$  내지 2600  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 갖는, 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 그래핀 시트가 미가공 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 그래핀 플루오르화물, 그래핀 염화물, 그래핀 브롬화물, 그래핀 요오드화물, 수소화 그래핀, 질소화 그래핀, 봉소-도핑된 그래핀, 질소-도핑된 그래핀, 화학적으로 작용화된 그래핀, 이들의 물리적 또는 화학적으로 활성화된 또는 에칭된 형태, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 4

제2항에 있어서, 상기 애노드 활물질 또는 캐소드 활물질이 금속 산화물, 전도성 중합체, 유기 물질, 비-그래핀 탄소 물질, 무기 물질, 또는 이들의 조합으로부터 선택된 산화환원 쌍 파트너 물질을 추가로 함유하고, 상기 파트너 물질이, 그래핀 또는 탄소 물질과 함께, 슈도커패시턴스용 산화환원 쌍을 형성하는, 방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 금속 산화물이  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_3\text{O}_8$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 또는 이들의 조합으로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 6

제4항에 있어서, 상기 무기 물질이 금속 탄화물, 금속 질화물, 금속 봉화물, 금속 이칼코겐화물, 또는 이들의

조합으로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 7

제4항에 있어서, 상기 무기 물질이 (a) 비스무트 셀렌화물 또는 비스무트 텔루르화물, (b) 전이 금속 이칼코겐화물 또는 삼칼코겐화물, (c) 니오븀, 지르코늄, 몰리브덴, 하프늄, 탄탈륨, 텉스텐, 티타늄, 코발트, 망간, 철, 니켈, 또는 전이 금속의 황화물, 셀렌화물, 또는 텔루르화물, (d) 봉소 질화물, 또는 (e) 이들의 조합으로부터 선택된 무기 물질의 나노 디스크, 나노 판, 나노코팅, 또는 나노 시트로부터 선택되며, 상기 디스크, 판, 또는 시트가 100 nm 미만의 두께를 갖는, 방법.

#### 청구항 8

제2항에 있어서, 상기 탄소 물질이 활성탄, 활성화된 메소카본 마이크로 비드, 활성화된 흑연, 활성화된 또는 화학적으로 에칭된 카본 블랙, 활성화된 경질 탄소, 활성화된 연질 탄소, 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 활성화된 탄소 섬유, 활성화된 흑연 섬유, 박리된 흑연 웹, 활성화된 흑연 웹, 활성화되고 팽창된 흑연 플레이크, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 방법이 (1) 상기 전기 전도성 다공질 층이 200  $\mu\text{m}$  내지 5 mm의 두께를 갖는 것, (2) 상기 전기 전도성 다공질 층이 적어도 85 체적%의 세공을 갖는 것, 및 (3) 상기 애노드 활물질 또는 상기 캐소드 활물질의 전극 활물질 부하량이 10 mg/cm<sup>2</sup> 내지 100 mg/cm<sup>2</sup>인 것 중 적어도 하나의 특징을 갖는, 방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 방법이 (1) 상기 전기 전도성 다공질 층이 300  $\mu\text{m}$  내지 5 mm의 두께를 갖는 것, (2) 상기 전기 전도성 다공질 층이 적어도 90 체적%의 세공을 갖는 것, 및 (3) 상기 애노드 활물질 또는 상기 캐소드 활물질의 전극 활물질 부하량이 15 mg/cm<sup>2</sup> 내지 100 mg/cm<sup>2</sup>인 것 중 적어도 하나의 특징을 갖는, 방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 방법이 (1) 상기 전기 전도성 다공질 층이 400  $\mu\text{m}$  내지 5 mm의 두께를 갖는 것, (2) 상기 전기 전도성 다공질 층이 적어도 95 체적%의 세공을 갖는 것, 및 (3) 상기 애노드 활물질 또는 상기 캐소드 활물질의 전극 활물질 부하량이 20 mg/cm<sup>2</sup> 내지 100 mg/cm<sup>2</sup>인 것 중 적어도 하나의 특징을 갖는, 방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 상기 전기 전도성 다공질 층이 금속 밸포체, 금속 웹 또는 스크린, 천공된 금속 시트-기반 3D 구조체, 금속 섬유 매트, 금속 나노와이어 매트, 전도성 중합체 나노섬유 매트, 전도성 중합체 밸포체, 전도성 중합체-코팅된 섬유 밸포체, 탄소 밸포체, 흑연 밸포체, 카본 에어로겔, 카본 제록스 겔, 그래핀 밸포체, 그래핀 산화물 밸포체, 환원된 그래핀 산화물 밸포체, 탄소 섬유 밸포체, 흑연 섬유 밸포체, 박리된 흑연 밸포체, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 상기 애노드 활물질 또는 캐소드 활물질이 (a) 그래핀 시트 단독; (b) 탄소 물질과 혼합된 그래핀 시트; (c) 그래핀 시트와 산화환원 쌍을 형성하여 슈도커패시턴스를 발생시키는 파트너 물질과 혼합된 그래핀 시트; 또는 (d) 그래핀 시트 또는 탄소 물질과 산화환원 쌍을 형성하여 슈도커패시턴스를 발생시키는 파트너 물질과 혼합된 그래핀 시트 및 탄소 물질로부터 선택되며, 상기 애노드 전극에는 다른 애노드 활물질이 없고 상기 캐소드 전극에는 다른 캐소드 활물질이 없는, 방법.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 상기 습식 애노드 층 중의 상기 애노드 활물질-대-상기 전해질의 체적 비가 1/5 내지 20/1이거나, 상기 습식 캐소드 층 중의 상기 캐소드 활물질-대-상기 전해질의 체적 비가 1/5 내지 20/1이거나, 또는 상기 습식 애노드 층 중의 상기 애노드 활물질-대-상기 전해질의 체적 비가 1/5 내지 20/1이고 상기 습식 캐소드 층 중의 상기 캐소드 활물질-대-상기 전해질의 체적 비가 1/5 내지 20/1인, 방법.

**청구항 15**

제1항에 있어서, 상기 습식 애노드 층 중의 상기 애노드 활물질-대-상기 전해질의 체적 비가 1/3 내지 5/1이거나, 상기 습식 캐소드 층 중의 상기 캐소드 활물질-대-상기 전해질의 체적 비가 1/3 내지 5/1이거나, 또는 상기 습식 애노드 층 중의 상기 애노드 활물질-대-상기 전해질의 체적 비가 1/3 내지 5/1이고 상기 습식 캐소드 층 중의 상기 캐소드 활물질-대-상기 전해질의 체적 비가 1/3 내지 5/1인, 방법.

**청구항 16**

제1항에 있어서, 상기 애노드 활물질, 상기 캐소드 활물질, 또는 이들 둘 다가 (i) 비스무트 셀렌화물 또는 비스무트 텔루르화물, (ii) 전이 금속 이칼코겐화물 또는 삼칼코겐화물, (iii) 니오븀, 지르코늄, 몰리브덴, 하프늄, 탄탈륨, 텅스텐, 티타늄, 코발트, 망간, 철, 니켈, 또는 전이 금속의 황화물, 셀렌화물, 또는 텔루르화물; (iv) 봉소 질화물, 또는 (v) 이들의 조합으로부터 선택된 무기 물질의 나노 디스크, 나노 판, 나노코팅, 또는 나노 시트를 함유하며, 상기 디스크, 판, 코팅, 또는 시트가, 건조 상태에서 측정할 때 100 nm 미만의 두께 및 200 m<sup>2</sup>/g 내지 2600 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 갖는, 방법.

**청구항 17**

제16항에 있어서, 상기 애노드 활물질 또는 캐소드 활물질이 미가공 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 그래핀 플루오르화물, 그래핀 염화물, 그래핀 브롬화물, 그래핀 요오드화물, 수소화 그래핀, 질소화 그래핀, 봉소-도핑된 그래핀, 질소-도핑된 그래핀, 화학적으로 작용화된 그래핀, 또는 이들의 조합으로부터 선택된 그래핀 시트를 추가로 함유하는, 방법.

**청구항 18**

제16항에 있어서, 상기 애노드 활물질 또는 캐소드 활물질이 탄소 물질, 그래핀 물질, 금속 산화물, 전도성 종합체, 유기 물질, 또는 이들의 조합으로부터 선택된 산화환원 쌍 파트너 물질을 추가로 함유하며, 상기 파트너 물질이, 상기 무기 물질과 함께, 슈도커패시턴스를 얻기 위한 산화환원 쌍을 형성하는, 방법.

**청구항 19**

제18항에 있어서, 상기 금속 산화물이 RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, NiO, MnO<sub>2</sub>, VO<sub>x</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PbO<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>O, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는, 방법.

**청구항 20**

제1항에 있어서, 상기 제1 액체 전해질 또는 상기 제2 액체 전해질이 수성 액체, 유기 액체, 이온성 액체, 또는 유기 액체와 이온성 액체의 혼합물로부터 선택되는, 방법.

**청구항 21**

제1항에 있어서, 상기 애노드 활물질이 상기 캐소드 활물질과는 상이한, 방법.

**청구항 22**

제1항에 있어서, 상기 애노드 활물질 또는 상기 캐소드 활물질이 10 mg/cm<sup>2</sup> 내지 100 mg/cm<sup>2</sup>의 전극 활물질 부하량을 구성하거나, 상기 애노드 전극 또는 캐소드 전극이 200 μm 내지 5 mm의 두께를 갖거나, 또는 상기 애노드 활물질 또는 상기 캐소드 활물질이 10 mg/cm<sup>2</sup> 내지 100 mg/cm<sup>2</sup>의 전극 활물질 부하량을 구성하고 상기 애노드 전극 또는 캐소드 전극이 200 μm 내지 5 mm의 두께를 갖는, 방법.

**청구항 23**

제1항에 있어서, 상기 방법이 (1) 상기 애노드 또는 캐소드 활물질 부하량이 20 mg/cm<sup>2</sup> 내지 100 mg/cm<sup>2</sup>인 것, (2) 조합된 상기 애노드 활물질과 상기 캐소드 활물질이 상기 수퍼커패시터 셀의 50 중량%가 넘는 것, 및 (3) 상기 애노드 전극 또는 캐소드 전극이 400 μm 내지 5 mm의 두께를 갖는 것 중 적어도 하나의 특징을 갖는, 방법.

**청구항 24**

제1항의 방법으로 제조된 수퍼커패시터 셀.

### 청구항 25

수퍼커패시터 셀용 전극의 제조 방법으로서,

- (a) 복수의 전기 전도성 다공질 층, 및 액체 또는 젤 전해질과 혼합되어 있는 전극 활물질과 임의의 전도성 첨가제로 구성된 복수의 습식 전극 층을 제조하는 단계로서, 상기 전도성 다공질 층은 상호연결된 전도성 경로 및 적어도 80 체적%의 세공을 함유하는, 단계; 및
- (b) 원하는 갯수의 상기 다공질 층과 원하는 갯수의 상기 습식 전극 층을 중첩 및 통합하여, 100  $\mu\text{m}$  내지 5 mm의 두께를 갖는 전극을 형성하는 단계

를 포함하는, 방법.

### 청구항 26

제25항에 있어서, 상기 전극 활물질은 탄소 물질의 다수의 입자, 다수의 그래핀 시트, 또는 이들 둘 다를 함유하고, 상기 다수의 그래핀 시트는 각각 1 내지 10개의 그래핀 평면을 갖는 단일층 그래핀 또는 소수층 그래핀을 함유하며, 상기 탄소 물질의 다수의 입자는 건조 상태에서 측정할 때 500  $\text{m}^2/\text{g}$  내지 2600  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 갖는, 방법.

### 청구항 27

제26항에 있어서, 상기 그래핀 시트가 미가공 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 그래핀 플루오르화물, 그래핀 염화물, 그래핀 브롬화물, 그래핀 요오드화물, 수소화 그래핀, 질소화 그래핀, 봉소-도핑된 그래핀, 질소-도핑된 그래핀, 화학적으로 작용화된 그래핀, 이들의 물리적 또는 화학적으로 활성화된 또는 에칭된 형태, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

### 청구항 28

제26항에 있어서, 상기 전극 활물질의 애노드 활물질 또는 캐소드 활물질이 금속 산화물, 전도성 중합체, 유기 물질, 비-그래핀 탄소 물질, 무기 물질, 또는 이들의 조합으로부터 선택된 산화환원 쌍 파트너 물질을 추가로 함유하고, 상기 파트너 물질이, 그래핀 또는 탄소 물질과 함께, 슈도커패시턴스용 산화환원 쌍을 형성하는, 방법.

### 청구항 29

제28항에 있어서, 상기 금속 산화물 또는 무기 물질이 나노와이어, 나노디스크, 나노리본, 또는 나노 판 형태의, 니오븀, 지르코늄, 몰리브덴, 하프늄, 탄탈륨, 텅스텐, 티타늄, 바나듐, 크로뮴, 코발트, 망간, 철, 또는 니켈의 산화물, 이칼코겐화물, 삼칼코겐화물, 흉화물, 셀렌화물, 또는 텔루르화물로부터 선택되는, 방법.

### 청구항 30

제26항에 있어서, 상기 탄소 물질이 활성탄, 활성화된 메소카본 마이크로 비드, 활성화된 흑연, 활성화된 또는 화학적으로 에칭된 카본 블랙, 활성화된 경질 탄소, 활성화된 연질 탄소, 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 활성화된 탄소 섬유, 활성화된 흑연 섬유, 박리된 흑연 웜, 활성화된 흑연 웜, 활성화된 팽창된 흑연 플레이크, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는, 방법.

### 청구항 31

제25항에 있어서, 상기 전극이 캐소드 전극이며, 상기 방법이 (c) 사전리튬화 또는 사전나트륨화된 애노드 활물질을 함유하는 애노드 전극을 공급하는 단계; 및 (d) 상기 애노드 전극, 다공질 분리막, 및 상기 캐소드 전극을 중첩하여 리튬-이온 커패시터 또는 나트륨-이온 커패시터를 형성하는 단계를 추가로 함유하는, 방법.

### 청구항 32

리튬-이온 커패시터 또는 나트륨-이온 커패시터인, 제31항에 따르는 방법으로 제조된 수퍼커패시터 셀.

### 청구항 33

제25항에 있어서, 상기 복수의 전기 전도성 다공질 층의 적어도 하나의 다공질 표면을 덮기 위한 적어도 하나의 보호 필름을 공급하여 보호 전극을 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

### 청구항 34

제25항에 있어서, 상기 방법이 (1) 상기 전극 활물질의 애노드 또는 캐소드 활물질 부하량이  $15 \text{ mg/cm}^2$  내지  $100 \text{ mg/cm}^2$ 인 것, (2) 조합된 상기 전극 활물질의 애노드 활물질과 상기 전극 활물질의 캐소드 활물질이 상기 수퍼커패시터 셀의 40 중량%가 넘는 것, 및 (3) 상기 전극의 애노드 전극 또는 캐소드 전극이  $300 \mu\text{m}$  내지  $5 \text{ mm}$ 의 두께를 갖는 것 중 적어도 하나의 특징을 갖는, 방법.

### 청구항 35

제25항에 있어서, 조합된 상기 전극 활물질의 애노드 활물질과 상기 전극 활물질의 캐소드 활물질이 상기 수퍼커패시터 셀의 60 중량%가 넘거나, 상기 전극의 애노드 전극 또는 캐소드 전극이  $500 \mu\text{m}$  내지  $5 \text{ mm}$ 의 두께를 갖거나, 또는 조합된 상기 전극 활물질의 애노드 활물질과 상기 전극 활물질의 캐소드 활물질이 상기 수퍼커패시터 셀의 60 중량%가 넘고 상기 전극의 애노드 전극 또는 캐소드 전극이  $500 \mu\text{m}$  내지  $5 \text{ mm}$ 의 두께를 갖는, 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

관련 출원에 대한 상호 참조

[0002]

본 출원은 2015년 11월 23일자로 출원된 미국 특허출원 제14/757,124호에 대한 우선권을 주장하며, 이는 본원에 참조로 포함된다.

[0003]

기술분야

[0004]

본 발명은 일반적으로 수퍼커패시터(supercapacitor) 또는 울트라커패시터(ultracapacitor) 분야에 관한 것이고, 더욱 특히 수퍼커패시터 전극 및 셀의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0005]

울트라커패시터 또는 수퍼커패시터로도 알려진 전기화학 커패시터(electrochemical capacitor)(EC)는, 전기 자동차에서 사용되는 전지를 보충하여 급가속(이는 전지 구동 자동차를 상업적으로 실행 가능하게 하는 데 가장 큰 기술적 장애이다)에 요구되는 동력 버스트(bursts of power)를 제공할 수 있어, 하이브리드 전기 자동차(electric vehicle)(EV)에 사용하는 것이 고려되고 있다. 전지는 여전히 정속주행에 사용되지만 (에너지를 전지 보다 훨씬 빨리 방출할 수 있는 능력을 갖는) 수퍼커패시터는 합류, 추월, 비상사태 및 등반을 위해 자동차를 가속해야 할 때마다 효과를 나타낼 것이다. EC는 또한 허용 가능한 운전 범위를 제공하기에 충분한 에너지를 저장해야 한다. 추가 전지 용량에 비해 비용, 체적 및 중량 효과적이 되기 위해서는 적절한 (체적 및 중량) 에너지 밀도와 전력 밀도를 긴 사이클 수명과 조합하여 비용 목표를 충족시켜야 한다.

[0006]

EC는 시스템 설계자가 그 속성과 이점에 익숙해짐에 따라 전자 산업에서도 인정받고 있다. EC는 본래 궤도 레이저(orbital laser)에 큰 주행 에너지 버스트(bursts of driving energy)를 제공하기 위해 개발되었다. 예를 들면, 상보형 금속 산화물 반도체(complementary metal oxide semiconductor)(CMOS) 메모리 백업 응용분야에서, 단지  $1/2$  입방 인치의 체적을 갖는 1-패러드 EC는 니켈-카드뮴 또는 리튬 전지를 대체하여 수 개월 동안 예비 전력을 제공할 수 있다. 주어진 인가 전압에 있어서, 주어진 전하와 관련하여 EC에 저장된 에너지는 동일한 전하의 통과를 위해 상용하는 전지 시스템에 저장할 수 있는 에너지의 절반이다. 그럼에도 불구하고, EC는 매우 매력적인 전력 공급원이다. 전지와 비교하여, 이는 유지보수가 필요없고 훨씬 더 높은 사이클 수명을 제공하며 매우 간단한 충전 회로를 요구하고 "메모리 효과(memory effect)"를 경험하지 않으며 일반적으로 훨씬 안전하다. 화학적 에너지 저장보다는 물리적 에너지 저장을 하는 핵심 이유는, 이의 안전한 조작 및 이례적으로 높은 사이클 수명 때문이다. 아마도 가장 중요한 것은, 커패시터가 전지보다 더 높은 전력 밀도를 제공한다는 점이다.

[0007]

종래의 커패시터에 비해 높은 (종래의 커패시터보다 10 내지 100배 더 큰) EC의 커패시턴스 밀도는, 다공질 전

극을 사용하여 큰 유효 "플레이트 영역(plate area)"을 생성시키는 데에서 그리고 확산 이중 층에 에너지를 저장하는 데에서 비롯된다. 전압이 인가될 때 고체-전해질 계면에서 자연 발생하는 이러한 이중 층은 단지 약 1 nm의 두께를 가지므로 극도로 작고 효과적인 "플레이트 분리"를 형성한다. 이러한 수퍼커패시터는 일반적으로 전기 이중 층 커패시터(electric double layer capacitor)(EDLC)로 지칭된다. 이중 층 커패시터는 액체 전해질에 침지된 활성탄과 같은 표면적이 큰 전극 물질을 기반으로 한다. 편광된 이중 층은 높은 캐퍼시턴스를 제공하는 전극-전해질 계면에서 형성된다. 이는 수퍼커패시터의 비 커패시턴스(specific capacitance)가 전극 물질의 비표면적에 정비례함을 의미한다. 그러나, 이러한 표면적은 전해질로 접근할 수 있어야 하며 생성된 계면 구역은 소위 전기 이중 층 전하를 수용하기에 충분히 커야 한다.

[0008] 일부 EC에서, 저장된 에너지는, 산화환원 전하 전달(redox charge transfer)과 같은 전기화학적 현상으로 인해 고체-전해질 계면에서 재발생하는 슈도커패시턴스(pseudocapacitance) 효과에 의해 추가로 증강된다.

[0009] 그러나, 현재의 최신 EC 또는 수퍼커패시터에 관한 여러 심각한 기술적 문제들이 존재한다.

[0010] (1) 활성탄 전극을 기반으로 하는 EC로의 경험은, 실험적으로 측정된 커패시턴스가 쌍극자 층의 측정된 표면적 및 너비로부터 계산된 기하학적 커패시턴스보다 항상 훨씬 더 낮다는 것을 보여준다. 표면적이 매우 큰 탄소에 대해 "이론적인" 커패시턴스의 약 10 내지 20%만이 통상적으로 관찰되었다. 이러한 기대에 못미치는 성능은 미세세공(< 2 nm, 주로 < 1 nm)의 존재와 관련이 있으며, 이는, 전해질로 인한, 습윤 결핍으로 인한, 및/또는 반대로 하전된 표면들이 약 1 nm 미만으로 떨어져 있는 세공에서 이중 층이 성공적으로 형성되지 않음으로 인한, 일부 세공의 접근 불능으로 인한 것이다. 활성탄에서, 탄소의 공급원 및 열처리 온도에 따라 놀라운 양의 표면들이 미세세공의 형태일 수 있다.

[0011] (2) 공개된 문헌 및 특히 문서에서 종종 청구되는 (활물질 중량만을 기준으로 하는) 전극 수준에서 높은 중량 커패시턴스에도 불구하고, 이러한 전극은 불행하게도 수퍼커패시터 셀 또는 충진 수준(전체 셀 중량 또는 충진 중량을 기준으로 함)에서 높은 용량의 에너지 저장 장치를 제공하지 못한다. 이는, 이를 보고서에서, 전극의 실제 질량 부하량 및 활물질의 겉보기 밀도가 지나치게 낮다는 개념 때문이다. 대부분의 경우, 전극의 활물질 질량 부하량(면적 밀도)은 10 mg/cm<sup>2</sup>보다 현저히 낮으며(면적 밀도 = 전극 두께 방향을 따른 전극 단면적당 활물질의 양) 활물질의 겉보기 체적 밀도 또는 탭 밀도(tap density)는 비교적 큰 활성탄 입자에서조차도 통상적으로 0.75 g/cm<sup>-3</sup> 미만(보다 통상적으로 0.5 g/cm<sup>-3</sup> 미만, 가장 통상적으로 0.3 g/cm<sup>-3</sup> 미만)이다.

[0012] 낮은 질량 부하량은, 주로, 종래의 슬러리 코팅 방법을 사용하여 더 두꺼운 (100 내지 200 μm보다 두꺼운) 전극을 얻을 수 없음으로 인한 것이다. 이는 생각할 수 있는 사소한 작업이 아니며, 실제로, 전극 두께는 셀 성능을 최적화하기 위한 목적으로 임의로 그리고 자유롭게 변경될 수 있는 설계 매개변수가 아니다. 반면, 더 두꺼운 샘플은 극도로 취성이 되거나 구조적 완결성이 불량한 경향이 있으며 또한 다량의 결합제 수지의 사용을 요구한다. 이러한 문제는 그래핀 물질 기반 전극의 경우 특히 심각하다. 액체 전해질에 완전히 접근 가능하게 유지되는 세공을 갖는 높은 다공질을 유지하며 150 μm보다 두꺼운 그래핀-기반 전극을 이전에는 제조할 수 없었다. (얇은 전극 및 불량한 충진 밀도(packing density)와 관련된) 낮은 면적 밀도 및 낮은 체적 밀도로 인해, 수퍼커패시터 셀의 상대적으로 낮은 체적 커패시턴스 및 낮은 체적 에너지 밀도가 초래된다.

[0013] 보다 소형인 휴대용 에너지 저장 시스템에 대한 수요가 증가함에 따라, 에너지 저장 장치의 체적의 이용률(utilization)을 증가시키는 데 관심이 집중되고 있다. 높은 체적 커패시턴스와 높은 질량 부하량을 가능하게 하는 신규한 전극 물질 및 설계가, 향상된 셀 체적 커패시턴스와 에너지 밀도를 달성하는 데 필수적이다.

[0014] (3) 지난 10년 동안, 그래핀, 탄소 나노튜브-기반 복합물, 다공질 흑연 산화물, 및 다공질메소 카본(meso carbon)과 같은 다공질 탄소-기반 물질을 이용하여 증가된 체적 커패시턴스를 갖는 전극 물질을 개발하기 위한 많은 작업이 수행되었다. 이와 같은 전극 물질을 특징으로 하는 이러한 실험용 수퍼커패시터는 고속으로 충전 및 방전될 수 있으며 또한 큰 체적 전극 커패시턴스(대부분의 경우, 전극 체적을 기준으로 하여 100 내지 200 F/cm<sup>3</sup>)를 나타낼 수 있지만, 이의 통상의 활성 질량 부하량 < 1 mg/cm<sup>2</sup>, 탭 밀도 < 0.2 g/cm<sup>-3</sup>, 수십 마이크로미터 이하(<< 100 μm)의 전극 두께는, 상업적으로 입수 가능한 대부분의 전기화학 커패시터에서 사용되는 것들(즉, 10 mg/cm<sup>2</sup>, 100 내지 200 μm)보다 여전히 현저하게 낮으며, 이는 상대적으로 낮은 면적 및 체적 커패시턴스 및 낮은 체적 에너지 밀도를 갖는 에너지 저장 장치를 초래한다.

[0015] (4) 그래핀-기반 수퍼커패시터의 경우, 하기 설명된 바와 같은 해결되어야 하는 추가의 문제들이 있다:

[0016] 나노 그래핀 물질은 예외적으로 높은 열 전도도, 높은 전기 전도도, 및 높은 강도를 나타내는 것으로 최근에 밝

혀졌다. 그래핀의 또 다른 뛰어난 특징은 이의 예외적으로 높은 비표면적이다. 단일 그래핀 시트는 (액체 전해질에 의해 접근 가능한) 대략  $2,675 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비(specific) 외부 표면적을 제공하며, 이는, 상응하는 단일벽 CNT에 의해 제공되는 대략  $1,300 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 외부 표면적과는 대조적이다(내부 표면은 전해질에 의한 접근이 불가능하다). 그래핀의 전기 전도도는 CNT의 전기 전도도보다 약간 높다.

[0017] 본 출원인(A. Zhamu 및 B. Z. Jang) 및 이들의 동료는 수퍼커패시터 응용분야를 위한 그래핀-기반 및 기타 나노 흑연-기반 나노 물질을 최초로 연구하였다[하기 참조문헌 1 내지 5 참조; 첫 번째 특히 출원은 2006년에 제출되어 2009년에 발행되었다]. 2008년 이후, 연구자들은 수퍼커패시터 응용분야를 위한 나노 그래핀 물질의 중요성을 인지하기 시작하였다.

[0018] 참조문헌 목록:

[0019] 1. Lulu Song, A. Zhamu, Jiusheng Guo, and B. Z. Jang "Nano-scaled Graphene Plate Nanocomposites for Supercapacitor Electrodes" US Pat. No. 7,623,340 (11/24/2009).

[0020] 2. Aruna Zhamu and Bor Z. Jang, "Process for Producing Nano-scaled Graphene Platelet Nanocomposite Electrodes for Supercapacitors," U.S. Patent Appl. No. 11/906,786 (10/04/2007).

[0021] 3. Aruna Zhamu and Bor Z. Jang, "Graphite-Carbon Composite Electrodes for Supercapacitors," US Pat. Appl. No. 11/895,657 (08/27/2007).

[0022] 4. Aruna Zhamu and Bor Z. Jang, "Method of Producing Graphite-Carbon Composite Electrodes for Supercapacitors," US Pat. Appl. No. 11/895,588 (08/27/2007).

[0023] 5. Aruna Zhamu and Bor Z. Jang, "Graphene Nanocomposites for Electrochemical cell Electrodes," U.S. Patent Appl. No. 12/220,651 (07/28/2008).

[0024] 그러나, 개별 나노 그래핀 시트는 수퍼커패시터 전극에서 전해질에 의해 접근할 수 있는 비표면적을 효과적으로 줄이기 위해 자체적으로 재중첩(re-stacking)되는 경향이 크다. 이러한 그래핀 시트 오버랩 문제의 중요성은 다음과 같이 설명될 수 있다:  $I(\text{길이}) \times w(\text{너비}) \times t(\text{두께})$ 의 치수 및 밀도  $\rho$ 를 갖는 나노 그래핀 판(platelet)에 있어서, 단위 질량당 추정되는 표면적은  $S/m = (2/\rho)(1/I + 1/w + 1/t)$ 이다.  $\rho \approx 2.2 \text{ g/cm}^3$ ,  $I = 100 \text{ nm}$ ,  $w = 100 \text{ nm}$ , 및  $t = 0.34 \text{ nm}$ (단일 층)에서, 인상적인  $S/m$  값은  $2,675 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며 이는 최신 수퍼커패시터에서 사용되는 가장 상업적으로 입수 가능한 카본 블랙 또는 활성탄 물질의 값보다 훨씬 크다. 두 개의 단일층 그래핀 시트가 중첩되어 이중 층 그래핀을 형성하는 경우 비표면적은  $1,345 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 감소한다. 3층 그래핀,  $t = 1 \text{ nm}$ 의 경우,  $S/m = 906 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 더 많은 층들이 함께 중첩되면 비표면적은 더욱 현저하게 감소될 것이다.

[0025] 이러한 계산은 개별 그래핀 시트가 재중첩되는 것을 방지하는 방식을 밝히는 것이 매우 중요함을 시사하며, 비록 부분적으로 재중첩되더라도, 생성된 다층 구조는 적절한 크기의 층간 세공(inter-layer pore)을 여전히 가질 것이다. 이러한 세공은 전해질에 의한 접근능을 허용하고 전기 이중 층 전하의 형성을 가능하게 할 정도로 충분히 커야 하며, 통상적으로 적어도  $1 \text{ nm}$ , 보다 바람직하게는 적어도  $2 \text{ nm}$ 의 세공 크기가 요구된다. 그러나, 이러한 세공 또는 그래핀간 간격(inter-graphene spacing)은 또한 큰 텁 밀도(단위 체적당 전극 질량)를 보장할 정도로 충분히 작아야 한다. 불행하게도, 그래핀-기반 전극의 통상의 텁 밀도는  $0.3 \text{ g/cm}^3$  미만, 가장 통상적으로  $<< 0.1 \text{ g/cm}^3$ 이다. 큰 세공 크기와 높은 다공도 수준 보유에 대한 요구사항 및 높은 텁 밀도 보유에 대한 요구사항은 수퍼커패시터에서 상호 배타적인 것으로 간주된다.

[0026] 그래핀 시트를 수퍼커패시터 전극 활물질로 사용하기 위한 또 다른 주요 기술적 장벽은 종래의 그래핀-용매 슬러리 코팅법을 사용하여 고체 집전체(예를 들면 Al 호일)의 표면 상에 두꺼운 활물질 층을 증착시키는 도전이다. 이러한 전극에서, 그래핀 전극은 통상적으로 다량의 결합제 수지(이에 따른 비활성 또는 오버헤드(overhead) 물질/구성요소에 의해 현저히 감소된 활물질 비율)를 요구한다. 또한, 이러한 방식으로 제조되고  $50 \mu\text{m}$ 보다 두꺼운 임의의 전극은 취성이고 취약하며, 층간분리(delamination) 및 미세균열(microcrack) 경향성이 크다. 이러한 특성으로 인해 수퍼커패시터 전극 두께는 설계 매개변수가 아닌 제조-제한 특성으로 제조되고 있다. 수퍼커패시터 설계자는 전극 두께를 자유롭게 증가시킬 수 없다. 이러한 문제를 효과적으로 해결할 수 있는 방법은 없었다.

[0027] 따라서, 높은 활물질 질량 부하량(높은 면적 밀도), 높은 겉보기 밀도(높은 텁 밀도)를 갖는 활물질, 구조적 완결성을 가지며 현저히 감소된 전자와 이온 전달 속도를 갖지 않는(예를 들면 큰 전자 전달 저항이 없는) 큰 전극 두께, 높은 체적 커패시턴스, 및 높은 체적 에너지 밀도를 갖는 수퍼커패시터 셀 및 전극에 대한 명확하고

시급한 필요성이 존재한다. 그래핀-기반 전극의 경우, 그래핀 시트의 재중첩, 큰 비율의 결합제 수지에 대한 수요, 두꺼운 그래핀 전극 층 제조의 어려움과 같은 문제들을 극복해야 한다.

### 발명의 내용

[0028] 본 발명은 수퍼커패시터 전극을 제조하는 방법을 제공하며, 높은 활물질 질량 부하량, (활물질 질량 및 체적에 비해) 예외적으로 낮은 오버헤드(보조 구성요소) 중량 및 체적, 높은 체적 커패시턴스, 및 전례없는 높은 체적 에너지 밀도를 갖는 수퍼커패시터 셀을 제조하는 방법을 추가로 제공한다. 본 방법은 확장성이 뛰어나서, 수퍼커패시터 전극 및 셀을 비용 효율적인 방식으로 대량 생산하는데 적합하다.

[0029] 하나의 구현예에서, 본 발명의 수퍼커패시터 셀의 제조 방법은

[0030] (a) 복수의 전기 전도성 다공질 층(예를 들면 고도의 다공질 Ni 발포체), 제1 액체 또는 겔 전해질과 혼합되어 있는 애노드 활물질(예를 들면 활성화된 탄소 입자 및/또는 그래핀 시트)과 임의의 전도성 첨가제로 구성된 복수의 습식 애노드 층, 및 제2 액체 또는 겔 전해질과 혼합되어 있는 캐소드 활물질과 임의의 전도성 첨가제로 구성된 복수의 습식 캐소드 층을 제조하는 단계로서, 전도성 다공질 층은 상호연결된 전도성 경로 및 적어도 80 체적%의 세공을 함유하는, 단계;

[0031] (b) 원하는 갯수의 다공질 층과 원하는 갯수의 습식 애노드 층을 바람직하게는 교대로 중첩(stacking) 및 통합(consolidating)하여, 100  $\mu\text{m}$  이상(바람직하게는 > 200  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 > 500  $\mu\text{m}$ , 두께에는 이론적인 한계는 없으며, 실질적인 한계는 1  $\text{m}$ 이다)의 두께를 갖는 애노드 전극을 형성하는 단계;

[0032] (c) 다공질 분리막 층을 애노드 전극과 접촉하여 위치시키는 단계;

[0033] (d) 원하는 갯수의 다공질 층과 원하는 갯수의 습식 캐소드 층을 교대로 중첩 및 통합하여, 다공질 분리막과 접촉하는 캐소드 전극을 형성하는 단계로서, 캐소드 전극은 100  $\mu\text{m}$  이상의 두께를 갖고, 단계 (d)가 단계 (b) 전 또는 후에 실행되는, 단계; 및

[0034] (e) 애노드 전극, 다공질 분리막, 및 캐소드 전극을 하우징(housing) 내에서 조립 및 밀봉하여 수퍼커패시터 셀을 제조하는 단계

[0035] 를 포함하되,

[0036] 애노드 전극 및/또는 상기 캐소드 전극은 7  $\text{mg}/\text{cm}^2$  이상(바람직하게는 10  $\text{mg}/\text{cm}^2$  초과, 보다 바람직하게는 20  $\text{mg}/\text{cm}^2$  초과, 추가로 보다 바람직하게는 30  $\text{mg}/\text{cm}^2$  초과, 가장 바람직하게는 50  $\text{mg}/\text{cm}^2$  초과)의 물질 질량 부하량을 갖는다.

[0037] 특정 구현예에서, 애노드 활물질 및/또는 상기 캐소드 활물질은 탄소 물질의 다수의 입자 및/또는 다수의 그래핀 시트를 함유하며, 상기 다수의 그래핀 시트는 각각 1 내지 10개의 그래핀 평면을 갖는 단일층 그래핀 또는 소수층 그래핀을 함유하고, 상기 탄소 물질의 다수의 입자는 건조 상태에서 측정할 때 500  $\text{m}^2/\text{g}$  이상의 비표면적을 갖는다.

[0038] 이러한 수퍼커패시터 제조 방법에서, 조합된 단계 (a) 및 (b) 또는 조합된 단계 (a) 및 (d)는 각각 전극(애노드 또는 캐소드)의 제조 방법을 필수적으로 구성한다. 이에 따라, 본 발명의 또 다른 구현예는 (A) 복수의 전기 전도성 다공질 층, 및 액체 또는 겔 전해질과 혼합되어 있는 전극 활물질과 임의의 전도성 첨가제로 각각 구성된 복수의 습식 전극 층을 제조하는 단계로서, 전도성 다공질 층은 상호연결된 전도성 경로 및 적어도 80 체적%의 세공을 함유하는, 단계; 및 (B) 원하는 갯수의 다공질 층과 원하는 갯수의 습식 전극 층을 교대로 중첩 및 통합하여, 100  $\mu\text{m}$  이상의 두께를 갖는 전극을 형성하는 단계를 포함하는, 수퍼커패시터 셀용 전극의 제조 방법이다. 다시, 전극 활물질은 탄소 물질의 다수의 입자 및/또는 다수의 그래핀 시트로부터 선택될 수 있으며, 상기 다수의 그래핀 시트는 각각 1 내지 10개의 그래핀 평면을 갖는 단일층 그래핀 또는 소수층 그래핀을 함유하고, 상기 탄소 물질의 다수의 입자는 건조 상태에서 측정할 때 500  $\text{m}^2/\text{g}$  이상의 비표면적을 갖는다.

[0039] 애노드의 전기 전도성 다공질 층 및 캐소드의 전기 전도성 다공질 층은 동일한 물질 또는 상이한 물질들로 제조될 수 있다. 각각의 층은, 액체 또는 겔 전해질과 캐소드 활물질 또는 애노드 활물질을 수용하기 위한 세공을 갖는 캐소드 집전체 또는 애노드 집전체로서의 전자-전도 경로의 상호연결된 2D 또는 3D 네트워크를 함유한다. 전도성 다공질 층은 100  $\mu\text{m}$  이상(바람직하게는 200  $\mu\text{m}$  초과, 보다 바람직하게는 300  $\mu\text{m}$  초과, 추가로 바람직하게는 400  $\mu\text{m}$  초과, 보다 더 바람직하게는 500  $\mu\text{m}$  초과, 가장 바람직하게는 5,000  $\mu\text{m}$  또는 5  $\text{mm}$  이하)의 두께를 가지며, 실제로, 다공질 층 두께 또는 최종 전극 두께에는 제한이 없다. 전도성 다공질 층은 바람직하게는 적어

도 70 체적%의 세공(보다 바람직하게는 적어도 80%, 보다 더 바람직하게는 적어도 90%, 가장 바람직하게는 적어도 95%의 다공도)을 갖는다.

[0040] 일부 구현예에서, 애노드 활물질 및/또는 캐소드 활물질은 탄소 물질의 다수의 입자 및/또는 다수의 그래핀 시트를 함유하며, 다수의 그래핀 시트는 단일층 그래핀 또는 소수층(few-layer) 그래핀(이들은 각각 1 내지 10개의 그래핀 평면을 갖는다)을 함유하고 탄소 물질의 다수의 입자는 건조 상태에서 측정할 때  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  이상(바람직하게는  $> 1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ , 보다 바람직하게는  $> 1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ , 추가로 보다 바람직하게는  $> 2,000 \text{ m}^2/\text{g}$ , 보다 더 바람직하게는  $> 2,500 \text{ m}^2/\text{g}$ , 가장 바람직하게는 보다 바람직하게는  $> 3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ )의 비표면적을 갖는다(실질적인 한계는 탄소-기반 물질의 경우  $3,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다). 최종 전극에서, 애노드 활물질 또는 캐소드 활물질은 애노드 또는 캐소드 중에서  $7 \text{ mg}/\text{cm}^2$  이상(바람직하게는  $10 \text{ mg}/\text{cm}^2$  초과, 보다 바람직하게는  $20 \text{ mg}/\text{cm}^2$  초과, 추가로 보다 바람직하게는  $30 \text{ mg}/\text{cm}^2$  초과, 보다 더 바람직하게는  $50 \text{ mg}/\text{cm}^2$  초과, 가장 바람직하게는  $100 \text{ mg}/\text{cm}^2$  초과)의 전극 활물질 부하량을 구성한다. 이러한 높은 질량 부하량은 이전에 계획된 어떠한 방법으로도 달성될 수 없었다.

[0041] 본원에서 전기 전도성 다공질 층은 높은 세공 체적( $> 70\%$  이상) 및 전자-전도 경로의 상호연결된 네트워크를 함유하는 구조체를 지칭한다. 이는, 예를 들면, 말단-연결된 2D 매트, 웹, 치킨 와이어(chicken wire)형 금속 스크린 등일 수 있다. 도 3a 내지 도 3d에 예시된 바와 같이, 이는 또한 세공 벽(pore wall)이 전도성 물질을 함유하는 금속 발포체, 전도성 중합체 발포체, 흑연 발포체, 탄소 발포체, 또는 그래핀 발포체 등일 수 있다. (집전체로서 제공되는) 전도성 다공질 층의 세공 체적(예를 들면  $> 70\%$ )은 많은 비율의 활물질이 집전체에 수용되게 하기 위한 매우 중요한 요구사항이다. 이러한 기준에 근거하여, 천연 및/또는 합성 섬유로 제조된 종래의 종이 또는 직물은 적절한 크기의 세공을 충분한 양으로 갖지 않으므로 이러한 요구사항을 충족시키지 못한다.

[0042] 전도성 다공질 층의 세공 크기는 바람직하게는  $10 \text{ nm}$  내지  $50 \mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는  $100 \text{ nm}$  내지  $20 \mu\text{m}$ , 추가로 바람직하게는  $500 \text{ nm}$  내지  $10 \mu\text{m}$ , 가장 바람직하게는  $1 \mu\text{m}$  내지  $5 \mu\text{m}$  범위이다. 이들 세공 크기 범위는 그래핀 시트를 수용하도록 설계되며, 이는 길이/너비가 통상적으로  $10 \text{ nm}$  내지  $50 \mu\text{m}$ , 보다 통상적으로  $100 \text{ nm}$  내지  $20 \mu\text{m}$ , 추가로 통상적으로  $200 \text{ nm}$  내지  $10 \mu\text{m}$ , 가장 통상적으로  $0.5 \mu\text{m}$  내지  $5 \mu\text{m}$ 이다. 그러나, 더욱 중요하게는, 모든 활물질 입자(예를 들면 그래핀 시트, 탄소 입자 등)는 3D 발포 구조체에서 세공 벽으로부터 평균  $2.5 \mu\text{m}$ 의 거리 내에 있으므로, 전자(전하)는 활물질-전해질 계면 가까이의 전기 이중 층으로부터 용이하게 수집될 수 있다. 이는, 선행 기술의 수퍼커패시터의 종래의 두꺼운 전극에서 일부 전자들(예를 들면 이때 두께가  $100 \mu\text{m}$ 를 초과하는 활성탄 층이 두께  $12 \mu\text{m}$ 의 고체 Al 호일 집전체의 표면 상에 코팅된다)이 집전체에 의해 수집되기 위해서는 적어도  $100 \mu\text{m}$  이동해야 한다는 개념과는 상반된다(이는, 내부 저항이 더 크며, 더 큰 전력을 전달하는 능력이 저하되었음을 의미한다).

[0043] 일반적으로, 습식 애노드 층 및 습식 캐소드 층은 대칭 수퍼커패시터(예를 들면 전기 이중 층 커패시터, EDLC, 또는 산화환원 슈도커패시터)에서 조성이 동일하지만, 이들은 조성이 상이할 수 있다. 액체 전해질은 수성 액체, 유기 액체, 이온성 액체( $100^\circ\text{C}$  미만, 바람직하게는 실온  $25^\circ\text{C}$  미만의 용점을 갖는 이온성 염), 또는 이온성 액체와 유기 액체의  $1/100$  내지  $100/1$  비의 혼합물을 함유할 수 있다. 유기 액체가 요망되지만, 이온성 액체가 바람직하다.

[0044] 수퍼커패시터 활물질은 인접한 전기 이중 층을 통해 또는 산화환원 메커니즘을 통해 수퍼커패시터 셀에 전하를 저장하기 위한 물질이다. 활물질로서, 탄소 물질은 활성탄, 활성화된 메소카본 마이크로 비드(활성화된 MCMB), 활성화된 흑연, 활성화된 또는 화학적으로 예정된 카본 블랙, 활성화된 경질 탄소(hard carbon), 활성화된 연질 탄소(soft carbon), 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 활성화된 탄소 섬유, 활성화된 흑연 섬유, 박리된 흑연 웜(exfoliated graphite worm), 활성화된 흑연 웜, 활성화되고 팽창된 흑연 플레이크, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0045] 바람직한 구현예에서, 제1 및/또는 제2 전도성 다공질 층은  $200 \mu\text{m}$  이상의 두께를 갖고/갖거나 (습식 전극 활물질 혼합물의 함침 전에) 적어도 85 체적%의 세공을 갖고/갖거나 전극 활물질 부하량은  $10 \text{ mg}/\text{cm}^2$  이상이다. 바람직하게는, 조합된 두 개의 전극들(애노드 및 캐소드) 내의 활물질은 전체 수퍼커패시터 셀의 적어도 30 중량% 또는 30 체적%를 점유한다. 활물질의 이러한 중량 또는 체적 비율은 바람직하게는 40% 이상, 추가로 바람직하게는 50% 이상, 가장 바람직하게는 60% 이상이다. 이는 종래의 수퍼커패시터로는 가능하지 않았다.

[0046] 추가로 바람직한 구현예에서, 제1 및/또는 제2 전도성 다공질 층 구조체는  $300 \mu\text{m}$  이상의 두께를 갖고/갖거나 적어도 90 체적%의 세공을 갖고/갖거나 전극 활물질 부하량은  $15 \text{ mg}/\text{cm}^2$  이상이다(본 발명의 방법으로 달성 가능한 활물질 질량의 이러한 면적 밀도의 이론적 상한치는 없다).

- [0047] 보다 바람직한 구현예에서, 제1 및/또는 제2 전도성 다공질 층 구조체는  $400 \mu\text{m}$  이상의 두께를 갖고/갖거나 적어도 95 체적%의 세공을 갖고/갖거나 전극 활물질 부하량은  $20 \text{ mg/cm}^2$  이상이다. 전도성 다공질 층 두께는 가장 바람직하게는  $400 \mu\text{m}$  내지  $5 \text{ mm}$ 이다.
- [0048] 특정 구현예에서, 전도성 다공질 층 구조체는 금속 발포체, 금속 웹 또는 스크린, 천공된 금속 시트-기반 3D 구조체, 금속 섬유 매트, 금속 나노와이어 매트, 전도성 중합체 나노섬유 매트, 전도성 중합체 발포체, 전도성 중합체-코팅된 섬유 발포체, 탄소 발포체, 흑연 발포체, 카본 에어로겔(carbon aerogel), 카본 제록스 겔(carbon xerox gel), 그래핀 발포체, 그래핀 산화물 발포체, 환원된 그래핀 산화물 발포체, 탄소 섬유 발포체, 흑연 섬유 발포체, 박리된 흑연 발포체, 또는 이들의 조합으로부터 선택된다.
- [0049] 수퍼커패시터 활물질로서, 그래핀 시트는 미가공(pristine) 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 그레핀 플루오르화물, 그레핀 염화물, 그레핀 브롬화물, 그레핀 요오드화물, 수소화 그레핀, 질소화 그레핀, 붕소-도핑된 그레핀, 질소-도핑된 그레핀, 화학적으로 작용화된 그레핀, 이들의 물리적 또는 화학적으로 활성화된 또는 에칭된 형태, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 하나의 구현예에서, 애노드 또는 캐소드는 그래핀 시트를 전극 활물질로서만 함유하며 어떠한 다른 전극 활물질도 함유하지 않는다.
- [0050] 특정 구현예에서, 애노드 또는 캐소드는 (a) 그래핀 시트 단독; (b) 탄소 물질과 혼합된 그래핀 시트; (c) 그레핀 시트와 산화환원 쌍(redox pair)을 형성하여 슈도커패시턴스를 발생시키는 파트너 물질(partner material)과 혼합된 그레핀 시트; 또는 (d) 그레핀 시트 또는 탄소 물질과 산화환원 쌍을 형성하여 슈도커패시턴스를 발생시키는 파트너 물질(예를 들면 전도성 중합체 또는 금속 산화물)과 혼합된 그래핀 시트 및 탄소 물질을 애노드 또는 캐소드 내의 전극 활물질로만 함유하며, 애노드 또는 캐소드 내에 다른 전극 활물질은 존재하지 않는다.
- [0051] 애노드 활물질 및 캐소드 활물질은 동일한 물질이거나 상이한 물질들일 수 있다. 바람직하게는, 제1 분산액 중의 애노드 활물질-대-액체 전해질의 체적 비는  $1/5$  내지  $20/1$ (바람직하게는  $1/3$  내지  $5/1$ )이고/이거나 제2 분산액 중의 캐소드 활물질-대-액체 전해질의 체적 비는  $1/5$  내지  $20/1$ (바람직하게는  $1/3$  내지  $5/1$ )이다.
- [0052] 특정 구현예에서, 애노드 활물질 또는 캐소드 활물질은 탄소 및/또는 그레핀 물질을 함유하고 금속 산화물, 전도성 중합체, 유기 물질, 비(non)-그래핀 탄소 물질, 무기 물질, 또는 이들의 조합으로부터 선택된 산화환원 쌍 파트너 물질을 추가로 함유하며, 파트너 물질은, 그레핀 또는 탄소 물질과 함께, 슈도커패시턴스를 발생시키기 위한 산화환원 쌍을 형성한다. 금속 산화물은  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_3\text{O}_8$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 무기 물질은 금속 탄화물, 금속 질화물, 금속 붕화물, 금속 이칼코겐화물, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 전도성 중합체는 바람직하게는 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 또는 이들의 유도체와 같은 고유 전도성 중합체(*intrinsically conductive polymer*)를 함유한다.
- [0053] 일부 구현예에서, 금속 산화물 또는 무기 물질은 나노와이어, 나노디스크, 나노리본, 또는 나노 판 형태의 니오븀, 지르코늄, 몰리브덴, 하프늄, 탄탈륨, 텉스텐, 티타늄, 바나듐, 크로뮴, 코발트, 망간, 철, 또는 니켈의 산화물, 이칼코겐화물, 삼칼코겐화물, 황화물, 셀렌화물, 또는 텔루르화물로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 무기 물질은 (a) 비스무트 셀렌화물 또는 비스무트 텔루르화물, (b) 전이 금속 이칼코겐화물 또는 삼칼코겐화물, (c) 니오븀, 지르코늄, 몰리브덴, 하프늄, 탄탈륨, 텉스텐, 티타늄, 코발트, 망간, 철, 니켈, 또는 전이 금속의 황화물, 셀렌화물, 또는 텔루르화물, (d) 붕소 질화물, 또는 (e) 이들의 조합으로부터 선택된 무기 물질의 나노 디스크, 나노 판, 나노코팅, 또는 나노 시트로부터 선택되며; 디스크, 판, 또는 시트는  $100 \text{ nm}$  미만의 두께를 갖는다.
- [0054] 하나의 구현예에서, 수퍼커패시터 유형의 캐소드(전기 이중 층 또는 산화환원 쌍 유형의 전극)를 갖지만, 애노드는 리튬 또는 나트륨 이온을 삽입/탈리(intercalation/deintercalation)하는 (예를 들면 사전리튬화된(prelithiated) 흑연 입자, 사전나트륨화된(presodiated) 탄소 입자, 또는 사전리튬화된 Si 입자를 함유하는) 전지형 애노드이며, 생성된 수퍼커패시터는 리튬 이온 커패시터 또는 나트륨-이온 커패시터이다(여전히 커패시터이며, 전지는 아니다). 따라서, 본 발명은 또한 특별한 종류의 수퍼커패시터 셀(즉, 리튬 이온 커패시터(LIC) 또는 나트륨-이온 커패시터(NIC))을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0055] 이와 같은 방법은 (A) 복수의 전기 전도성 다공질 층, 및 액체 또는 겔 전해질과 혼합되어 있는 캐소드 활물질(예를 들면 활성화된 탄소 입자 및/또는 그레핀 시트)과 임의의 전도성 첨가제로 각각 구성된 복수의 습식 캐소드 층을 제조하는 단계로서, 전도성 다공질 층은 상호연결된 전도성 경로 및 적어도 80 체적%의 세공을 함유하는, 단계; 및 (B) 원하는 갯수의 다공질 층과 원하는 갯수의 습식 캐소드 층을 교대로 중첩 및 통합하여, 100

$\mu\text{m}$  이상의 두께를 갖는 캐소드 전극을 형성하는 단계; (C) 사전리튬화 또는 사전나트륨화된 애노드 활물질을 함유하는 애노드 전극을 공급하는 단계; 및 (D) 애노드 전극, 다공질 분리막, 및 캐소드 전극을 중첩하여 리튬-이온 커패시터 또는 나트륨-이온 커패시터를 형성하는 단계로서, 캐소드 전극은 100  $\mu\text{m}$  이상(바람직하게는 > 200  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 > 300  $\mu\text{m}$ , 추가로 보다 바람직하게는 > 400  $\mu\text{m}$ , 보다 더 바람직하게는 > 500  $\mu\text{m}$ , 가장 바람직하게는 > 600  $\mu\text{m}$ )의 두께를 갖고 캐소드 활물질은 상기 캐소드 전극 중에서 7  $\text{mg}/\text{cm}^2$  이상의 전극 활물질 부하량을 구성하는 단계를 포함한다. 바람직하게는, 캐소드 활물질은 10  $\text{mg}/\text{cm}^2$  이상(바람직하게는 > 20  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , 보다 바람직하게는 > 30  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , 보다 더 바람직하게는 > 50  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , 가장 바람직하게는 > 100  $\text{mg}/\text{cm}^2$ )의 전극 활물질 부하량을 구성한다.

[0056]

애노드 전극 층을 제조하기 위한 적어도 두 가지의 방식인 종래의 방법 및 본 발명의 방법이 있다. 종래의 방법은 NMP 용매 중의 흑연 입자들을 혼합하여 슬러리를 제조하고 이를 애노드 집전체(예를 들면 비다공질의 얇은 Cu 호일)의 1 또는 2개 표면 상에 코팅하는 단계를 포함한다. 이어서 용매를 제거하여 건조된 전극을 수득하고, 전지 셀을 조립한 후 액체 전해질을 애노드 면으로 주입하고 포장 봉투 내에 하우징한다. 보다 바람직하게는, 본 발명의 LIC 또는 NIC를 위한 애노드 전극이 또한 전술된 본 발명의 방법으로 제조된다. 본 발명의 방법은 (A) 제2 전기 전도성 다공질 층을 애노드 물질 함침 구역으로 연속 공급하는 단계로서, 제2 전도성 다공질 층이 두 개의 대향 다공질 표면들을 갖고 상호연결된 전자-전도 경로 및, 바람직하게는, 적어도 70 체적%의 세공을 함유하는 단계; 및 (B) 습식 애노드 활물질 혼합물을 두 개의 다공질 표면들 중 적어도 하나로부터 제2 전기 전도성 다공질 층으로 함침시켜 전극을 형성하는 단계를 포함한다. 습식 애노드 활물질 혼합물은 흑연 입자, 탄소 입자, Si 나노 입자, Sn 나노 입자의 사전리튬화 또는 사전나트륨화된 형태, 또는 리튬-이온 전지 또는 나트륨-이온 전지용으로 통상 사용되는 임의의 다른 애노드 활물질로부터 선택된 액체 전해질 및 애노드 활물질을 함유한다.

[0057]

리튬-이온 커패시터(LIC)에서, 애노드 활물질은 (a) 천연 흑연, 인공 흑연, 메소카본 마이크로비드(mesocarbon microbead)(MCMB), 및 탄소의 사전리튬화된 입자; (b) 규소(Si), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 철(Fe), 및 카드뮴(Cd)의 사전리튬화된 입자 또는 코팅; (c) 화학양론적이거나 비화학양론적인, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Zn, Al, 또는 Cd와 기타 원소들과의 사전리튬화된 합금 또는 금속간 화합물; (d) Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Zn, Al, Fe, Ni, Co, Ti, Mn, 또는 Cd의 사전리튬화된 산화물, 탄화물, 질화물, 황화물, 인화물, 셀렌화물, 및 텔루르화물, 및 이들의 혼합물 또는 복합물; 및 (e) 사전리튬화된 그래핀 시트; 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0058]

나트륨-이온 커패시터에서, 애노드 활물질은 석유 코크, 카본 블랙, 비정질 탄소, 활성탄, 경질 탄소, 연질 탄소, 주형 탄소(templated carbon), 중공 탄소 나노와이어(hollow carbon nanowire), 중공 탄소 구체(sphere), 또는 티탄산염의 사전나트륨화된 형태, 또는  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{TP}$ ,  $\text{Na}_x\text{TiO}_2$ ( $x$ 는 0.2 내지 1.0이다),  $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ , 카복실레이트계 물질,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_4$ ,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ ,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NaO}_4$ ,  $\text{C}_8\text{Na}_2\text{F}_4\text{O}_4$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{Na}_4\text{O}_8$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_6$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Na}_4\text{O}_8$ , 또는 이들의 조합으로부터 선택된 나트륨 삽입 화합물(intercalation compound)을 함유한다.

[0059]

나트륨-이온 커패시터에서, 애노드 활물질은 (a) 나트륨-도핑된 규소(Si), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 코발트(Co), 니켈(Ni), 망간(Mn), 카드뮴(Cd), 및 이들의 혼합물; (b) Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Zn, Al, Ti, Co, Ni, Mn, Cd의 나트륨-함유 합금 또는 금속간 화합물, 및 이들의 혼합물; (c) Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Zn, Al, Fe, Ti, Co, Ni, Mn, Cd의 나트륨-함유 산화물, 탄화물, 질화물, 황화물, 인화물, 셀렌화물, 텔루르화물, 또는 안티몬화물, 및 이들의 혼합물 또는 복합물; (d) 나트륨 염; 및 (e) 나트륨 또는 칼륨으로 사전부하된(preloaded) 그래핀 시트로부터 선택된 나트륨 삽입 화합물을 함유한다.

### 도면의 간단한 설명

[0060]

도 1a는 선행 기술의 수퍼커패시터 셀의 개략도이다.

도 1b는 습식 애노드 활물질 혼합물(예를 들면, 액체 전해질 및 애노드 활물질 및 임의의 전도성 첨가제)로 함침된 전도성 다공질 층(예를 들면, 고다공질 발포체 형태 또는 함께 중첩된 여러 다공질 발포체 시트들의 형태인 애노드 집전체)으로 구성된 애노드 전극(251), 다공질 분리막, 및 습식 캐소드 활물질 혼합물로 함침된 고다공질 발포체 형태(또는 함께 중첩된 여러 발포체 시트들의 형태)인 집전체로 구성된 캐소드 전극(253)을 포함하는, 본 발명의 수퍼커패시터 셀의 개략도이다.

도 1c는, (i) 교대로 놓인 전도성 다공질 층 및 습식 애노드 층의 중첩물, (ii) 다공질 분리막, 및 (iii) 애노드 활물질과 액체 전해질(및 임의의 전도성 첨가제)에 의한 다공질 층의 침투를 달성하여 애노드 전극을 형성하기 위해 다수의 다공질 층(집전체의 골격(backbone)으로서의)과 습식 전극 층을 (예를 들면 압축에 의해) 함께 통합하기 전의, 그리고 캐소드 전극을 형성하기 위해 캐소드 활물질과 액체 전해질(및 임의의 전도성 첨가제)에 의해 다공질 층을 침투하기 전의, 교대로 구성된 전도성 다공질 층 및 습식 캐소드 층의 중첩물을 포함하는, 본 발명의 수퍼커패시터 셀의 개략도이다.

도 1d는, 애노드 활물질과 액체 전해질(및 임의의 전도성 첨가제)에 의한 다공질 층의 침투를 달성하여 애노드 전극을 형성하기 위해 다수의 다공질 층(집전체의 골격으로서의)과 습식 전극 층을 (예를 들면 압축에 의해) 함께 통합한 후의 그리고 캐소드 전극을 형성하기 위해 캐소드 활물질과 액체 전해질(및 임의의 전도성 첨가제)에 의해 다공질 층을 침투한 후임을 제외하고는, 도 1c에 예시된 바와 같은 본 발명의 수퍼커패시터 셀의 개략도이다.

도 1e는 애노드 전극, 분리막, 및 캐소드 전극을 조합 및 적층하여 수퍼커패시터 셀(리튬-이온 또는 나트륨-이온 커패시터)을 제조하는 본 발명의 방법의 개략도이며, 캐소드 전극은 교대로 중첩된 전도성 다공질 층 및 습식 캐소드 층을 압축하는 본 발명의 방법으로 제조된다.

도 2는 통상의 그래핀 시트의 전자 현미경 이미지이다.

도 3a는 전도성 다공질 층의 예: 금속 그리드/메쉬 및 탄소 나노섬유 매트이다.

도 3b는 전도성 다공질 층의 예: 그래핀 발포체 및 탄소 발포체이다.

도 3c는 전도성 다공질 층의 예: 흑연 발포체 및 Ni 발포체이다.

도 3d는 전도성 다공질 층의 예: Cu 발포체 및 스테인리스 스틸 발포체이다.

도 4a는 박리된 흑연, 팽창된 흑연 플레이크(두께  $> 100 \text{ nm}$ ) 및 그래핀 시트(두께  $< 100 \text{ nm}$ , 더욱 통상적으로는  $< 10 \text{ nm}$ 이며,  $0.34 \text{ nm}$ 만큼 얇을 수 있다)의 제조에 사용되는 통상의 공정의 개략도이고,

도 4b는 박리된 흑연, 팽창된 흑연 플레이크, 및 그래핀 시트의 제조 방법을 예시한 개략도이다.

도 5는 전극 활물질로서의 환원된 그래핀 산화물(RGO) 시트 및 EMIMBF4 이온성 액체 전해질을 함유하는 대칭 수퍼커패시터(EDLC) 셀의 라곤 도표(Ragone plot)(중량 및 체적 전력 밀도 대 에너지 밀도)이다. 수퍼커패시터들은 본 발명의 구현예에 따라 제조되었고, 비교를 위해, 전극의 종래의 슬러리 코팅에 의해 제조되었다.

도 6은 전극 활물질로서의 활성탄(AC) 입자 및 유기 액체 전해질을 함유하는 대칭 수퍼커패시터(EDLC) 셀의 라곤 도표(중량 및 체적 전력 밀도 대 에너지 밀도)이다. 수퍼커패시터들은 본 발명의 구현예에 따라 제조되었고 전극의 종래의 슬러리 코팅에 의해 제조되었다.

도 7a는 전극 활물질로서의 미가공 그래핀 시트 및 리튬 염-PC/DEC 유기 액체 전해질을 함유하는 리튬 이온 커패시터(LIC) 셀의 라곤 도표(중량 및 체적 전력 밀도 대 에너지 밀도)이다. 수퍼커패시터들은 본 발명의 구현예에 따라 제조되었고 전극의 종래의 슬러리 코팅에 의해 제조되었다.

도 7b는 전극 활물질로서의 미가공 그래핀 시트 및 나트륨 염-PC/DEC 유기 액체 전해질을 함유하는 나트륨 이온 커패시터(NIC) 셀의 라곤 도표(중량 및 체적 전력 밀도 대 에너지 밀도)이다.

도 8은 종래의 방법 및 본 발명의 방법으로 제조된 AC-기반 EDLC 수퍼커패시터의 달성 가능한 전극 두께 범위에 걸쳐 플롯된 셀-수준 중량 및 체적 에너지 밀도이다. 범례: 종래의 수퍼커패시터의 중량 에너지 밀도(◆) 및 체적 에너지 밀도(▲) 및 본 발명의 수퍼커패시터의 중량 에너지 밀도(■) 및 체적 에너지 밀도(X). 본 발명의 방법에 의해 달성될 수 있는 전극 두께에는 이론적 제한이 없다. 통상적으로 실제 전극 두께는  $10 \mu\text{m}$  내지  $1000 \mu\text{m}$ , 보다 통상적으로  $100 \mu\text{m}$  내지  $800 \mu\text{m}$ , 가장 통상적으로  $200 \mu\text{m}$  내지  $600 \mu\text{m}$ 이다.

도 9는 종래의 방법 및 본 발명의 방법으로 제조된 RGO-기반 EDLC 수퍼커패시터(유기 액체 전해질)의 달성 가능한 전극 두께 범위에 걸쳐 플롯된 셀-수준 중량 및 체적 에너지 밀도이다. 범례: 종래의 수퍼커패시터의 중량 에너지 밀도(◆) 및 체적 에너지 밀도(▲)(대략  $0.25 \text{ g/cm}^3$ 의 달성된 가장 높은 전극 텁 밀도) 및 본 발명의 수퍼커패시터의 중량 에너지 밀도(■) 및 체적 에너지 밀도(X)(대략  $0.75 \text{ g/cm}^3$ 의 용이하게 달성된 전극 텁 밀도).

도 10은 종래의 방법 및 본 발명의 방법으로 제조된 미가공 그래핀-기반 EDLC 수퍼커패시터(유기 액체 전해질)

의 달성 가능한 전극 두께 범위에 걸쳐 플롯된 셀-수준 중량 및 체적 에너지 밀도이다. 범례: 종래의 수퍼커패시터의 중량 에너지 밀도(◆) 및 체적 에너지 밀도(▲)(대략  $0.25 \text{ g/cm}^3$ 의 달성된 가장 높은 전극 템 밀도) 및 본 발명의 수퍼커패시터의 중량 에너지 밀도(■) 및 체적 에너지 밀도(X)(대략  $1.15 \text{ g/cm}^3$ 의 전극 템 밀도).

도 11은 종래의 방법 및 본 발명의 방법으로 제조된 미가공 그래핀-기반 EDLC 수퍼커패시터(이온성 액체 전해질)의 달성 가능한 전극 두께 범위에 걸쳐 플롯된 셀-수준 중량 및 체적 에너지 밀도이다. 범례: 종래의 수퍼커패시터의 중량 에너지 밀도(◆) 및 체적 에너지 밀도(▲)(대략  $0.25 \text{ g/cm}^3$ 의 달성된 가장 높은 전극 템 밀도) 및 본 발명의 수퍼커패시터의 중량 에너지 밀도(■) 및 체적 에너지 밀도(X)(대략  $1.15 \text{ g/cm}^3$ 의 전극 템 밀도).

도 12는 활성탄-기반 EDLC 수퍼커패시터(유기 액체 전해질을 가짐)에 있어서의 달성 가능한 활물질 비율(활물질 중량/전체 셀 중량)에 걸쳐 플롯된 셀-수준 중량 에너지 밀도이다.

도 13은 두 가지 일련의 미가공 그래핀-기반 EDLC 수퍼커패시터(모두 유기 액체 전해질을 가짐)에 있어서의 수퍼커패시터 셀에서의 달성 가능한 활물질 비율(활물질 중량/전체 셀 중량)에 걸쳐 플롯된 셀-수준 중량 에너지 밀도이다.

도 14는 미가공 그래핀-기반 EDLC 수퍼커패시터(이온성 액체 전해질을 가짐)에 있어서의 달성 가능한 활물질 비율(활물질 중량/전체 셀 중량)에 걸쳐 플롯된 셀-수준 체적 에너지 밀도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0061]

본 발명은 본 개시의 일부를 형성하는 첨부된 도면과 관련하여 취해진 하기 본 발명의 상세한 설명을 참조하여 보다 용이하게 이해될 수 있다. 본 발명은 본원에 설명 및/또는 도시된 특정 장치, 방법, 조건 또는 매개변수에 제한되지 않고, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예로서 특정 구현예를 설명하기 위한 것이며 청구된 발명을 제한하고자 하는 것이 아님을 이해해야 한다.

[0062]

도 1a에 개략적으로 예시된 바와 같이, 선행 기술의 수퍼커패시터 셀은 통상적으로 애노드 집전체(202)(예를 들면 12 내지  $15 \mu\text{m}$  두께의 Al 호일), 애노드 활물질 층(204)(활성탄 입자와 같은 애노드 활물질(232) 및 PVDF와 같은 수지 결합제에 의해 결합된 전도성 첨가제를 함유함), 다공질 분리막(230), 캐소드 활물질 층(208)(활성탄 입자와 같은 캐소드 활물질(234) 및 모두 수지 결합제에 의해 결합된 전도성 첨가제(도시되지 않음)를 함유함), 캐소드 집전체(206)(예를 들면 Al 호일), 및 애노드 활물질 층(204)(단순히 "애노드 층"으로도 지칭됨)과 캐소드 활물질 층(208)(또는 단순히 "캐소드 층") 둘 다에 배치된 액체 전해질로 구성된다. 전체 셀을 얇은 플라스틱-알루미늄 호일 적층체-기반 봉투와 같은 보호 하우징(protective housing) 내에 넣는다. 선행 기술의 수퍼커패시터 셀은 통상적으로 하기 단계들을 포함하는 방법으로 제조된다:

[0063]

a) 제1 단계는 애노드 활물질(예를 들면 활성탄), 전도성 충전제(예를 들면 흑연 플레이크), 수지 결합제(예를 들면 PVDF)의 입자를 용매(예를 들면 NMP) 중에서 혼합하여 애노드 슬러리를 형성하는 단계이다. 별도의 기반하에, 캐소드 활물질(예를 들면 활성탄), 전도성 충전제(예를 들면 아세틸렌 블랙), 수지 결합제(예를 들면 PVD F)의 입자를 혼합하고 용매(예를 들면 NMP)에 분산시켜 캐소드 슬러리를 형성한다.

[0064]

b) 제2 단계는 애노드 슬러리를 애노드 집전체(예를 들면 Cu 또는 Al 호일)의 1차 표면들 중의 하나 또는 둘 다에 코팅하고, 용매(예를 들면 NMP)를 기화시켜 이 코팅된 층을 건조시켜 Cu 또는 Al 호일에 코팅된 건조된 애노드 전극을 형성함을 포함한다. 유사하게, 캐소드 슬러리를 코팅하고 건조시켜, Al 호일에 코팅된 건조 캐소드 전극을 형성한다.

[0065]

c) 제3 단계는 애노드/Al 호일 시트, 다공질 분리막 층, 및 캐소드/Al 호일 시트를 함께 적층하여 3층 또는 5층 조립체를 형성하고, 이를 원하는 크기로 절단 또는 슬릿(slit)하고 쌓아 장방형 구조체(형상의 하나의 예로서)를 형성하거나 원통형 셀 구조체로 권취함을 포함한다.

[0066]

d) 이어서 장방형 또는 원통형 적층 구조체를 알루미늄-플라스틱 적층 봉투 또는 강 캐스팅(steel casing)으로 넣었다.

[0067]

e) 이어서 액체 전해질을 적층 구조체로 주입하여 수퍼커패시터 셀을 제조한다.

[0068]

이러한 종래의 방법 및 생성된 수퍼커패시터 셀에 관한 여러 심각한 문제들이 있다:

[0069]

1)  $100 \mu\text{m}$ 보다 두꺼운 활성탄-기반 전극 층(애노드 층 또는 캐소드 층)을 제조하는 것은 매우 어렵고,  $200 \mu\text{m}$ 보

다 두꺼운 전극 층을 제조하는 것은 실질적으로 불가능하거나 비실용적이다. 그 이유로는 여러 가지가 있다:

[0070] a. 100  $\mu\text{m}$ 의 두께의 전극은 통상적으로 슬러리 코팅 설비에서 30 내지 50미터 길이의 가열 구역을 요구하며, 이는 지나치게 시간 소모적이고 지나치게 에너지 집약적이며 비용 비효율적이다.

[0071] b. 더 두꺼운 전극은 층간분리 및 균열되는 경향이 크다.

[0072] c. 그래핀 시트와 같은 일부 전극 활물질에 있어서, 실제 제조 환경에서 50  $\mu\text{m}$ 보다 두꺼운 전극을 지속적으로 제조하는 것은 가능하지 않아 왔다. 이는, 일부 더 두꺼운 전극이 공개 문헌 및 특히 문헌에서 주장되어 왔다는 개념에도 불구하고 그리하며, 이들 전극은 실험실에서 소규모로 제조되었다. 실험실 세팅에서, 아마도, 신규한 물질들을 층으로 반복적으로 첨가하고 상기 층을 수동으로 통합하여 전극의 두께를 증가시킬 수 있다. 그러나, 이와 같은 수동 방법(대량 제조 불가)으로라도, 생성된 전극은 매우 취약하고 취성으로 된다.

[0073] d. 이 문제는 그래핀-기반 전극에 대해 더 악화되는데, 이는, 반복된 압축은 그래핀 시트의 재중첩 및 이에 따른 현저히 감소된 비표면적 및 감소된 비 커패시턴스를 야기시키기 때문이다.

[0074] 2) 종래의 공정에서, 도 1a에 도시된 바와 같이, 전극의 실제 질량 부하량 및 활물질에 대한 겉보기 밀도는 지나치게 낮다. 대부분의 경우, 전극의 활물질 질량 부하량(면적 밀도)은 10  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 보다 현저히 낮으며 활물질의 겉보기 체적 밀도 또는 텁 밀도는 상대적으로 큰 활성탄 입자에 대해서도 통상적으로 0.75  $\text{g}/\text{cm}^3$  미만(보다 통상적으로 0.5  $\text{g}/\text{cm}^3$  미만, 가장 통상적으로 0.3  $\text{g}/\text{cm}^3$  미만)이다. 또한, 셀 용량에 기여하지 않고 추가의 중량 및 체적을 전극에 가하는 다수의 기타 비활물질(예를 들면 전도성 첨가제 및 수지 결합제)이 존재한다. 이들 낮은 면적 밀도 및 낮은 체적 밀도는 상대적으로 낮은 체적 커패시턴스 및 낮은 체적 에너지 밀도를 초래한다.

[0075] 3) 종래의 공정은 액체 용매(예를 들면 NMP)에 전극 활물질(애노드 활물질 및 캐소드 활물질)을 분산시켜 슬러리를 제조하는 것을 요구하며, 집전체 표면으로 코팅되면, 액체 용매를 제거하여 전극층을 건조시켜야 한다. 애노드 및 캐소드 층을, 분리막 층을 따라, 함께 적층하고 하우징 내에 포장하여 수퍼커패시터 셀을 제조하면, 액체 전해질을 셀로 주입한다. 실제로, 두 개의 전극을 습윤시키고, 이어서 전극을 건조시키고, 마지막으로 이를 다시 습윤시킨다. 이러한 습윤-건조-습윤 공정은 전혀 우수한 공정으로 보이지 않는다.

[0076] 4) 현재의 수퍼커패시터(예를 들면 대칭 수퍼커패시터 또는 전기 이중 층 커패시터(EDLC))는 비교적 낮은 중량 에너지 밀도 및 낮은 체적 에너지 밀도를 여전히 갖는다. 상업적으로 입수 가능한 EDLC는 대략 6  $\text{Wh}/\text{kg}$ 의 중량 에너지 밀도를 나타내며, 실험용 EDLC 셀은 실온에서 (전체 셀 중량을 기준으로 하여) 10  $\text{Wh}/\text{kg}$  초과의 에너지 밀도를 나타내는 것으로 보고되지 않았다. 실험용 수퍼커패시터는 (셀 수준이 아닌) 전극 수준에서 큰 체적 전극 커패시턴스(대부분의 경우 100 내지 200  $\text{F}/\text{cm}^2$ )를 나타내기는 하지만, 통상의 활성 질량 부하량  $< 1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ , 텁 밀도  $< 0.1 \text{ g}/\text{cm}^{-3}$ , 및 이러한 실험 셀의 수십 마이크로미터 이하의 전극 두께는 가장 상업적으로 입수 가능한 전기화학적 커패시터에서 사용되는 것들보다 현저히 낮게 유지되어, 셀(장치) 중량을 기준으로 하여 비교적 낮은 면적 및 체적 용량 및 낮은 체적 에너지 밀도를 갖는 에너지 저장 장치를 초래한다.

[0077] 문헌에서, 활물질 중량 단독 또는 전극 중량에 근거하여 보고된 에너지 밀도 데이터는 실제 수퍼커패시터 셀 또는 장치의 에너지 밀도로 직접 변환시킬 수 없다. 기타 장치 부품들(결합제, 전도성 첨가제, 집전체, 분리막, 전해질, 및 포장재)의 "오버헤드 중량" 또는 중량들이 또한 고려되어야 한다. 종래 제조 공정은 활물질 비율을 전체 셀 중량의 30 중량% 미만(예를 들면 그래핀-기반 활물질에 있어서 일부 경우 < 15%)으로 되게 한다.

[0078] 본 발명은 큰 전극 두께(전극 활물질을 함유하는 전극의 두께), 높은 활물질 질량 부하량, 낮은 오버헤드 중량 및 체적, 높은 체적 커패시턴스, 및 높은 체적 에너지 밀도를 갖는 수퍼커패시터 셀을 제조하는 방법을 제공한다. 또한, 본 발명의 방법으로 제조된 수퍼커패시터는 종래의 방법으로 제조된 수퍼커패시터보다 제조 비용이 현저히 낮다.

[0079] 도 1b에 예시된 바와 같이, 본 발명의 수퍼커패시터 셀은 습식 애노드 활물질 혼합물(예를 들면 액체 전해질 및 애노드 활물질과 임의의 전도성 첨가제)로 함침된 전도성 다공질 층(예를 들면 고다공질 발포체 형태의 애노드 집전체), 다공질 분리막, 및 습식 캐소드 활물질 혼합물로 함침된 또 다른 전도성 다공질 층(예를 들면 고다공질 발포체 형태의 캐소드 집전체)을 포함한다. 애노드 면의 세공(예를 들면 250a)은 애노드 활물질(예를 들면 그래핀 시트(252a)) 및 액체 전해질(254a) 및 임의의 개질 첨가제로 채워진다.

[0080] 본 발명은 큰 전극 두께, 높은 활물질 질량 부하량, (활물질에 비해) 낮은 오버헤드 중량 및 체적, 낮은 체적 커패시턴스, 및 높은 체적 에너지 밀도를 갖는 수퍼커패시터 셀을 제조하는 방법을 제공한다. 하나의 구현예에서, 도 1c 및 도 1d에 예시된 바와 같이, 본 발명의 방법은 하기 단계들을 포함한다:

- [0081] (A) 복수의 전기 전도성 다공질 층(예를 들면, 애노드 면에 240a, 240b 및 캐소드 면에 242a, 242b), 제1 액체 전해질과 혼합되어 있는 애노드 활물질과 임의의 전도성 첨가제로 구성된 복수의 습식 애노드 층(예를 들면 236a, 236b), 및 제2 액체 전해질과 혼합되어 있는 캐소드 활물질과 임의의 전도성 첨가제로 구성된 복수의 습식 캐소드 층(예를 들면 238a, 238b)을 제조하는 단계로서, 전도성 다공질 층은 상호연결된 전자-전도 경로 및 적어도 70 체적%(바람직하게는 적어도 80 체적%)의 세공을 함유하는, 단계;
- [0082] (B) 원하는 갯수의 상기 다공질 층과 원하는 갯수의 습식 애노드 층을 바람직하게는 교대로 중첩 및 통합하여 (예를 들면 통합 전의 244) 100  $\mu\text{m}$  이상(바람직하게는 > 200  $\mu\text{m}$ , 추가로 바람직하게는 > 300  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 > 400  $\mu\text{m}$ , 추가로 보다 바람직하게는 > 500  $\mu\text{m}$ , 600  $\mu\text{m}$ , 또는 심지어 > 1,000  $\mu\text{m}$ , 이러한 애노드 두께에는 이론적인 한계가 없다)의 두께를 갖는 애노드 전극(예를 들면 도 1d에서 통합 후의 264)을 형성하는 단계. 통합은, 압축 응력을 인가하여 습식 애노드 층 성분들이 다수의 전도성 다공질 층의 세공 내로 침투하도록 강제하는 것을 수반할 수 있다. 또한 이들 다수의 전도성 다공질 층은 함께 압축되어, 전체 애노드 전극(264)의 두께에 걸쳐 필수적으로 연장되는 애노드 집전체를 형성한다;
- [0083] (C) 다공질 분리막 층(도 3c 또는 3d에서 241)을 애노드 전극과 접촉하여 위치시키는 단계;
- [0084] (D) 원하는 갯수의 전도성 다공질층과 원하는 갯수의 습식 캐소드 층을 바람직하게는 교대로 중첩 및 통합하여 (예를 들면 통합 전의 246) 다공질 분리막(241)과 접촉하는 캐소드 전극(예를 들면 도 1d에서 통합 후의 262)을 형성하는 단계. 캐소드 전극은 100  $\mu\text{m}$  이상의 두께를 갖고; 단계 (D)는 단계 (B) 전 또는 후에 실행되며; 캐소드 두께는 바람직하게는 > 200  $\mu\text{m}$ , 추가로 바람직하게는 > 300  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 > 400  $\mu\text{m}$ , 추가로 보다 바람직하게는 > 500  $\mu\text{m}$ , 600  $\mu\text{m}$ , 또는 심지어 > 1,000  $\mu\text{m}$ 이고; 이러한 캐소드 두께에는 이론적인 한계가 없다. 통합은, 압축 응력을 인가하여 습식 캐소드 층 성분들이 다수의 전도성 다공질 층의 세공 내로 침투하도록 강제하는 것을 수반할 수 있다. 또한 이들 다수의 전도성 다공질 층은 함께 압축되어, 캐소드 전극(262)의 전체 두께에 걸쳐 필수적으로 연장되는 캐소드 집전체를 형성한다; 및
- [0085] (E) 애노드 전극, 다공질 분리막, 및 캐소드 전극을 하우징 내에서 조립 및 밀봉하여 리튬 전지를 제조하는 단계.
- [0086] 이러한 전지에서, 애노드 활물질 또는 캐소드 활물질은 7  $\text{mg}/\text{cm}^2$  이상(바람직하게는 통상적으로 10  $\text{mg}/\text{cm}^2$  초과, 보다 바람직하게는 통상적으로 20  $\text{mg}/\text{cm}^2$  이상, 보다 더 바람직하게는 통상적으로 30  $\text{mg}/\text{cm}^2$  초과)의 물질 질량 부하량을 갖는다.
- [0087] 예시를 목적으로, 애노드(264)에서 소형 구역(250)을 고르면, 액체 전해질에 분산되어 있는 애노드 활물질 입자(252)(및 임의의 전도성 첨가제)를 발견할 것이다. 또한, 활물질과 액체 전해질은 둘 다 집전체(실질적으로 전체 애노드 전극에 걸쳐 연장된 전도성 다공질 층)의 세공에 내포되어 있다. 캐소드에서 소형 구역(260)을 고르면, 액체 전해질에 분산되어 있는 캐소드 물질 입자(및 임의의 전도성 첨가제)를 발견할 것이며, 캐소드 활물질과 액체 전해질은 둘 다 집전체의 세공에 잔존한다(또한 실질적으로 전체 캐소드 전극 두께에 걸쳐 연장되어 있다).
- [0088] 전기 전도성 다공질 층은 금속 발포체, 금속 웹 또는 스크린, 천공된 금속 시트-기반 구조체, 금속 섬유 매트, 금속 나노와이어 매트, 전도성 중합체 나노섬유 매트, 전도성 중합체 발포체, 전도성 중합체-코팅된 섬유 발포체, 탄소 발포체, 흑연 발포체, 카본 에어로겔, 카본 제록스 겔, 그래핀 발포체, 그래핀 산화물 발포체, 환원된 그래핀 산화물 발포체, 탄소 섬유 발포체, 흑연 섬유 발포체, 박리된 흑연 발포체, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 다공질 층은 탄소, 흑연, 금속, 금속-코팅된 섬유, 및 전도성 중합체와 같은 전기 전도성 물질로 제조되어야 하며, 이는 고도의 다공질 매트, 스크린/그리드, 부직물, 발포체 등의 형태이다. 전도성 다공질 층의 예는 도 3a, 3b, 3c 및 3d에 나타나 있다. 다공도 수준은 적어도 70 체적%, 바람직하게는 80 체적% 초과, 추가로 바람직하게는 90 체적% 초과, 가장 바람직하게는 95 체적% 초과여야 한다. 골격 또는 발포체 벽은 전자-전도 경로의 네트워크를 형성한다.
- [0089] 바람직하게는, 본래의 전도성 다공질 층의 실질적으로 모든 세공은 전극(애노드 또는 캐소드) 활물질, 임의의 전도성 첨가제, 및 액체 전해질로 채워진다(결합제 수지는 불필요하다). 세공 벽 또는 전도성 경로(1 내지 20 %)에 비해 다량의 세공(80 내지 99%)이 있기 때문에, 매우 적은 공간만이 낭비되어("낭비됨"은 전극 활물질과 전해질에 의해 점유되지 않음을 의미한다), 상당량의 전극 활물질-전해질 구역(높은 활물질 부하량 질량)을 초래한다.
- [0090] 도 1e에 개략적으로 예시된 대안적인 구성은, 통합(압축) 전의, 그 위에 침착된 애노드 활물질(예를 들면 사전

리튬화된 흑연 입자)(282)의 층을 함유하는 애노드 집전체(280), 다공질 분리막(284), 및 캐소드 집전체의 구성 요소로 사용하기 위한 교대로 배열된 전도성 다공질 층(예를 들면 274a, 274b)과 습식 캐소드 층(예를 들면 272a, 272b)의 중첩물(288)을 포함하는 본 발명의 리튬-이온 커패시터 셀이다. 통합되면, 캐소드 활물질과 액체 전해질은 (임의의 전도성 첨가제와 함께) 전도성 다공질 층의 세공으로 스며들도록 강제되며, 이는 또한 압축되어 캐소드 층(290)을 형성한다. 본원에 나타낸 바와 같이, 이러한 발포 집전체의 세공(270)은 캐소드 활물질 입자와 액체 전해질의 혼합물을 함침된다.

[0091] 이와 같은 구성(도 1c 내지 도 1e)에서, 전자는 집전체(세공 벽)에 의해 수집되기 전에 짧은 거리(평균적으로 세공 크기의 절반, 예를 들면 수 마이크로미터)만 이동하기만 하면 되며, 이는 세공 벽이 전체 집전체(또한 전체 애노드 층)에 걸쳐 어디에나 존재하기 때문이다. 또한, 각각의 습식 애노드 층 또는 습식 캐소드 층에서, 모든 전극 활물질 입자는 액체 전해질에 사전분산되어(습윤능 문제는 없음), 습식 코팅, 건조, 충진, 및 전해질 주입의 종래의 방법으로 제조된 전극에 통상 존재하는 드라이 포켓의 존재를 제거한다. 따라서, 본 발명의 공정 방법은 종래의 수퍼커패시터 셀 제조 공정에 비해 전혀 예상치 못한 이점을 갖는다.

[0092] 전술된 것들은 본 발명의 수퍼커패시터 전극 및 수퍼커패시터 셀을 자동화된 방식으로 연속으로 제조할 수 있는 방법을 예시하기 위한 여러 가지 예이다. 이들 예는 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

[0093] 제1 및/또는 제2 전도성 다공질 층은 100  $\mu\text{m}$  이상(바람직하게는 200  $\mu\text{m}$  초과, 보다 바람직하게는 300  $\mu\text{m}$  초과, 추가로 바람직하게는 400  $\mu\text{m}$  초과, 가장 바람직하게는 500  $\mu\text{m}$  초과; 전극 두께에는 이론적 제한이 없다)의 두께 및 바람직하게는 적어도 80 체적%의 세공(바람직하게는 적어도 85% 다공도, 보다 바람직하게는 적어도 90%, 가장 바람직하게는 적어도 95%)을 갖는다. 이들 다공질 층 구조체는 본질적으로 80% 내지 99%의 다공도 수준을 갖고 1% 내지 20%가 세공 벽(예를 들면 금속 또는 흑연 콜격)으로 남아 있다. 이들 세공은 활물질(예를 들면 그래핀 시트)과 액체 전해질의 혼합물을 수용하는데 사용되며, 수퍼커패시터가 충전될 때 전하 또는 산화환원 쌍의 전기 이중 층이 존재한다.

[0094] 바람직하게는, 다공질 층 내의 실질적으로 모든 세공들은 전극(애노드 또는 캐소드) 활물질과 액체 전해질로 채워진다. 애노드 활물질은 캐소드 활물질과 동일하거나 상이할 수 있다. 여기에는 세공 벽(1 내지 20%)에 비해 더 많은 양의 세공(80 내지 99%)이 있기 때문에, 매우 적은 공간만이 낭비되어("낭비됨"은 전극 활물질과 전해질에 의해 점유되지 않음을 의미한다), 상당량의 전극 활물질-전해질 구역(높은 활물질 부하량 질량)을 초래한다.

[0095] 큰 전극 두께와 길다란 길이를 갖는 본 발명의 수퍼커패시터 셀의 구현예가 도 1b에 개략적으로 도시되어 있으며, 셀의 두께 또는 길이에는 제한이 없다. 애노드 내의 전기 전도성 다공질 층(예를 들면 애노드 집전체 발포체) 및 캐소드 내의 전도성 다공질 층(예를 들면 캐소드 집전체 발포체)은 둘 다 이들의 각각의 습식 전극 활물질 혼합물을 함침된다. 일례로서, 확대도에서 세공(250)은, 교대 방식으로 조밀하게 충진된 그래핀 시트(252) (전극 활물질의 예로서)와 액체 전해질 층(254)을 함유하는 습식 애노드 활물질 혼합물로 채워진다. 이러한 조밀한 충진은 어떠한 기준의 방법으로도 달성될 수 없는 활물질의 높은 텁 밀도(충진 밀도)를 달성하게 한다.

[0096] 이러한 구성에서, 전하(전자)는 집전체(세공 벽)에 의해 수집되기 전에 짧은 거리(평균적으로 세공 크기의 절반, 예를 들면 수 마이크로미터)만 이동하기만 하면 된다. 또한, 각각의 습식 전극 활물질 혼합물에서, 그래핀 시트는 액체 전해질에 분산된다(즉, 각각의 그래핀 시트는 액체 전해질로 둘러싸인다). (애노드 또는 캐소드 집전체로서의) 다공질 층의 세공으로 함침되면, 슬러리(습식 혼합물)는 분산 또는 혼탁 상태로 남아있으며, 이 때 개별 그래핀 시트는 액체 전해질로 둘러싸여 유지되어, 그래핀 시트가 충분히 재중첩될 가능성을 완전히 없애는데, 그렇지 않으면 비표면적이 현저하게 감소될 수 있다. 따라서, 본 발명의 공정 방법은 종래의 수퍼커패시터 셀 제조 공정에 비해 전혀 예상치 못한 이점을 갖는다.

[0097] 바람직한 구현예에서, 그래핀 전극 물질은 미가공 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 그래핀 플루오르화물, 그래핀 염화물, 그래핀 브롬화물, 그래핀 요오드화물, 수소화 그래핀, 질소화 그래핀, 화학적으로 작용화된 그래핀, 또는 이들의 조합으로부터 선택된다. 상기 그래핀 물질들 중의 어느 하나를 제조하기 위한 출발 흑연 물질은 천연 흑연, 인공 흑연, 메소상 카본(mesophase carbon), 메소상 피치(pitch), 메소카본 마이크로비드, 연질 탄소, 경질 탄소, 코크, 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 탄소 나노튜브, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0098] 본 발명은 또한 리튬-이온 커패시터(LIC) 또는 나트륨-이온 커패시터(NIC)를 제공하며, 두 개 전극 중 적어도 하나는 본 발명의 방법으로 제조된다. 보다 바람직하게는, 본 발명의 LIC 또는 NIC를 위한 애노드 전극 및 캐소

드 전극은 둘 다 전술된 본 발명의 방법으로 제조된다.

[0099] 본 발명의 방법은 (A) 복수의 전기 전도성 다공질 층, 및 액체 또는 겔 전해질과 혼합되어 있는 전극 활물질(즉, 캐소드 활물질)과 임의의 전도성 첨가제로 구성된 복수의 습식 전극 층을 제조하는 단계로서, 전도성 다공질 층은 상호연결된 전도성 경로 및 적어도 80 체적%의 세공을 함유하는, 단계; (B) 원하는 갯수의 다공질 층과 원하는 갯수의 습식 전극 층을 중첩 및 통합하여, 100  $\mu\text{m}$  이상의 두께를 갖는 전극을 형성하는 단계; (C) 사전리튬화 또는 사전나트륨화된 애노드 활물질을 함유하는 애노드 전극을 공급하는 단계; 및 (D) 애노드 전극, 다공질 분리막, 및 캐소드 전극을 중첩하여 리튬-이온 커패시터 또는 나트륨-이온 커패시터를 제조하는 단계를 포함한다.

[0100] 하나의 구현예에서, 캐소드 활물질은 탄소 물질의 다수의 입자 및/또는 다수의 그래핀 시트를 함유하며, 다수의 그래핀 시트는 각각 1 내지 10개의 그래핀 평면을 갖는 단일층 그래핀 또는 소수층 그래핀을 함유하고, 상기 탄소 물질의 다수의 입자는 건조 상태에서 측정할 때 500  $\text{m}^2/\text{g}$  이상의 비표면적을 갖는다.

[0101] 또한 애노드 전극은, 다공질 전도성 층과 습식 애노드 전극 층의 본 발명의 순차적 중첩 및 이후의 통합에 의해 제조될 수 있다. 전도성 다공질 층의 세공에 내포된 습식 애노드 활물질 혼합물은 바람직하게는 흑연 입자, 탄소 입자, Si 나노 입자, Sn 나노 입자의 사전리튬화 또는 사전나트륨화된 형태, 또는 리튬-이온 전지 또는 나트륨-이온 전지용으로 통상 사용되는 임의의 다른 애노드 활물질로부터 바람직하게 선택된 애노드 활물질 및 액체 전해질을 함유한다. 이들 애노드 활물질은 미세 입자 형태로 제조될 수 있으며, 다수의 입자는 전도성 첨가제 입자와 함께 액체 전해질과 용이하게 혼합되어, 전도성 다공질 층과 중첩하기 위한 습식 애노드 활물질 혼합물 층을 형성할 수 있다.

[0102] 리튬-이온 커패시터(LIC)에서, 애노드 활물질은 (a) 천연 흑연, 인공 흑연, 메소카본 마이크로비드(MCMB), 및 탄소의 사전리튬화된 입자; (b) 규소(Si), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 철(Fe), 및 카드뮴(Cd)의 사전리튬화된 입자 또는 코팅; (c) 화학양론적이거나 비화학양론적인, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Zn, Al, 또는 Cd와 기타 원소들과의 사전리튬화된 합금 또는 금속간 화합물; (d) Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Zn, Al, Fe, Ni, Co, Ti, Mn, 또는 Cd의 사전리튬화된 산화물, 탄화물, 질화물, 황화물, 인화물, 셀렌화물, 및 텔루르화물, 및 이들의 혼합물 또는 복합물; 및 (e) 사전리튬화된 그래핀 시트; 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 사전리튬화는 그래핀 시트의 소형 물체(compact mass)를 작업 전극으로 사용하고 리튬 금속을 상대 전극(counter electrode)으로 사용하여 전기화학적으로 달성될 수 있다. 또한 사전리튬화는 리튬 분말 또는 칩(chip)을 애노드 활물질(예를 들면 Si 입자)과 전도성 첨가제 입자와 함께 액체 전해질로 첨가하여 달성될 수 있다.

[0103] 바람직한 나트륨-이온 커패시터에서, 애노드 활물질은 석유 코크, 카본 블랙, 비정질 탄소, 활성탄, 경질 탄소, 연질 탄소, 주형 탄소, 중공 탄소 나노와이어, 중공 탄소 구체, 또는 티탄산염의 사전나트륨화된 형태, 또는  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{TP}$ ,  $\text{Na}_x\text{TiO}_2$ ( $x$ 는 0.2 내지 1.0이다),  $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ , 카복실레이트계 물질,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_4$ ,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ ,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{Na}_4\text{O}_4$ ,  $\text{C}_8\text{Na}_2\text{F}_4\text{O}_4$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{Na}_4\text{O}_8$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_6$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Na}_4\text{O}_8$ , 또는 이들의 조합으로부터 선택된 나트륨 삽입 화합물을 함유한다.

[0104] 별크 천연 흑연은 인접한 흑연 단결정을 경계로 하는 결정립계(비정질 또는 결함 구역)를 갖는 다수의 결정립(grain)(흑연 단결정 또는 결정자인 결정립)으로 이루어진 각각의 흑연 입자를 갖는 3D 흑연 물질이다. 각각의 결정립은 서로 평행하게 배향된 다중 그래핀 평면들로 구성된다. 흑연 결정자의 그래핀 평면은 2차원 육각형 격자를 점유하는 탄소 원자로 구성된다. 주어진 결정립 또는 단결정에서, 그래핀 평면은 중첩되고, 결정학적  $c$ -방향에서(그래핀 평면 또는 기저 평면에 수직으로) 반 테르 밸스 힘을 통해 결합된다. 하나의 결정립에서 모든 그래핀 평면이 서로 평행하더라도, 통상적으로 하나의 결정립에서의 그래핀 평면 및 인접한 결정립에서의 그래핀 평면은 서로 다른 배향으로 기울어져 있다. 즉, 흑연 입자에서의 다양한 입자의 배향은 통상적으로 결정립마다 상이하다.

[0105] 천연 또는 인공 흑연 입자 내의 흑연 결정자의 구성요소인 그래핀 평면은 박리 및 추출 또는 단리되어, 평면간의 반 테르 밸스 힘이 극복될 수 있는 경우 단일원자 두께인 육각형 탄소 원자들의 개별적인 그래핀 시트를 수득할 수 있다. 단리되어 있는, 탄소 원자들의 개별적인 그래핀 평면은 일반적으로 단일층 그래핀으로 지칭된다. 반 테르 밸스 힘에 의해 두께 방향으로 그래핀간 평면과 대략 0.3354 nm의 간격으로 결합된 일련의 다중 그래핀 평면은 일반적으로 다중층 그래핀으로 지칭된다. 다중층 그래핀 판은 그래핀 평면으로 이루어진 300 이하의 층(< 100 nm 두께), 더욱 통상적으로는 30 이하의 그래핀 평면(< 10 nm 두께), 더욱 더 통상적으로는 20 이하의

그래핀 평면(< 7 nm 두께), 가장 통상적으로는 10 이하의 그래핀 평면(일반적으로 과학계에서 소수층(few-layer) 그래핀으로 지칭됨)을 갖는다. 단일층 그래핀 및 다중층 그래핀 시트는 집합적으로 "나노그래핀판"(NGP)으로 불린다. 그래핀 시트/판(집합적으로, NGP)은 0-D 폴리렌, 1-D CNT 또는 CNF, 및 3D 흑연과는 상이한 신규한 종류의 탄소 나노물질(2-D 나노 카본)이다. 청구범위를 정의하기 위해 그리고 당업계에서 통상적으로 이해되는 바와 같이, 그래핀 물질(단리된 그래핀 시트)은 탄소 나노튜브(CNT) 또는 탄소 나노섬유(CNF)가 아니다(포함되지 않는다).

[0106] 우리 연구 그룹은 이미 2002년에 그래핀 물질 및 관련된 제조 공정의 개발을 개척하였다: (1) B. Z. Jang and W. C. Huang, "Nano-scaled Graphene Plates," U.S. Pat. No. 7,071,258 (07/04/2006), application submitted on October 21, 2002; (2) B. Z. Jang, et al. "Process for Producing Nano-scaled Graphene Plates," U.S. Patent Application No. 10/858,814 (06/03/2004); and (3) B. Z. Jang, A. Zhamu, and J. Guo, "Process for Producing Nano-scaled Platelets and Nanocomposites," US Pat. Application No. 11/509,424 (08/25/2006).

[0107] 하나의 공정에서, 그래핀 물질은, 도 4a 및 도 4b(개략도)에 예시된 바와 같이, 천연 흑연 입자를 강산 및/또는 산화제와 삽입하여 흑연 삽입 화합물(GIC) 또는 흑연 산화물(GO)을 수득함으로써 수득한다. GIC 또는 GO의 그래핀 평면 사이의 틈새 공간에 화학종 또는 관능기가 존재하면 그래핀 간의 간격(X선 회절에 의해 결정된  $d_{002}$ )이 증가하여, c-축 방향을 따라 그래핀 평면을 함께 고정하는 반 데르 발스 힘이 크게 감소한다. GIC 또는 GO는, 황산, 질산(산화제) 및 다른 산화제(예를 들면 과망간산칼륨 또는 과염소산나트륨)의 혼합물에 천연 흑연 분말(도 4b의 100)을 함침시킴으로써 가장 빈번하게 생성된다. 삽입 방법 과정에서 산화제가 존재하면, 생성된 GIC(102)는 실제로는 몇몇 유형의 흑연 산화물(GO) 입자이다. 이어서 이러한 GIC 또는 GO는 물에서 반복적으로 세척 및 세정하여 과량의 산을 제거하여, 물에 분산되어 있고 시각적으로 식별 가능한 흑연 산화물 이산 입자(discrete particle)를 함유하는 흑연 산화물 혼탁액 또는 분산액을 생성시킨다. 그래핀 물질을 제조하기 위해, 이러한 세정 단계 이후 두 가지의 가공 경로들 중의 하나를 따를 수 있으며, 간단히 설명하면 다음과 같다:

[0108] 경로 1은 혼탁액으로부터 물을 제거하여 본질적으로 다량의 건조된 GIC 또는 건조된 흑연 산화물 입자인 "팽창 가능한 흑연"을 수득함을 포함한다. 팽창 가능한 흑연이 통상적으로 800 내지 1,050°C 범위의 온도에 대략 30초 내지 2분 동안 노출되면, GIC는 30 내지 300배로 급속한 체적 팽창을 겪어, 상호연결되어 있으며 박리되었지만 대체로 분리되어 있지 않은 흑연 플레이크들의 집합체인 "흑연 웜(graphite worm)"(104)을 형성한다.

[0109] 경로 1A에서, 이들 흑연 웜(박리된 흑연 또는 "상호연결된/분리되지 않은 흑연 플레이크들의 네트워크")은 재압축되어 통상적으로 0.1 mm(100  $\mu$ m) 내지 0.5 mm(500  $\mu$ m) 범위의 두께를 갖는 가요성 흑연 시트 또는 호일(106)을 수득할 수 있다. 대안적으로, 저강도 에어 밀(air jet mill) 또는 전단기를 사용하여 흑연 웜을 단순히 과괴하여, 100 nm보다 두꺼운 흑연 플레이크 또는 판을 주로 함유하는 소위 "팽창된 흑연 플레이크"(108)(따라서, 정의에 의한 나노물질이 아님)를 제조할 수 있다.

[0110] 경로 1B에서, 본사의 미국 출원 제10/858,814호(2004년 6월 3일)에 기재된 바와 같이, 박리된 흑연은 (예를 들면 초음파기, 고전단 막서, 고강도 에어 젯 밀(air jet mill), 또는 고에너지 볼 밀(ball mill)을 사용하여) 고강도 기계적 전단되어, 분리된 단일층 및 다중층 그래핀 시트(집합적으로 NGP로 불린다, 112)를 형성한다. 단일층 그래핀은 0.34 nm만큼 얇을 수 있으며, 다중층 그래핀은 100 nm 이하, 더욱 통상적으로는 10 nm 미만의 두께를 가질 수 있다(일반적으로 소수층 그래핀으로 지칭됨). 다중 그래핀 시트 또는 판은 제지 공정을 사용하여 NGP 종이의 시트로 제조될 수 있다. 이러한 NGP 종이의 시트는 본 발명의 공정에서 사용되는 다공질 그래핀 구조체 층의 일례이다.

[0111] 경로 2는, 개별적인 그래핀 산화물 시트를 흑연 산화물 입자들로부터 분리/단리하기 위해, 흑연 산화물 혼탁액(예를 들면 물에 분산되어 있는 흑연 산화물 입자)을 초음파처리하는 것을 수반한다. 이는, 그래핀간 평면 분리가 천연 흑연에서의 0.3354 nm로부터 고도로 산화된 흑연 산화물에서의 0.6 내지 1.1 nm로 증가하여, 인접 평면들을 함께 유지시키는 반 데르 발스 힘을 크게 약화시킨다는 개념에 기반한다. 초음파 출력은, 그래핀 평면 시트들을 추가로 분리하여 완전히 분리되거나, 단리되거나, 이산된 그래핀 산화물(GO) 시트를 형성하기에 충분할 수 있다. 이어서 이들 그래핀 산화물 시트는 화학적으로 또는 열적으로 환원되어 통상적으로는 0.001 내지 10 중량%, 더욱 통상적으로는 0.01 내지 5 중량%의 산소 함량, 가장 통상적으로는 그리고 바람직하게는 2중량% 미만의 산소를 갖는 "환원된 그래핀 산화물(RGO)"을 얻을 수 있다.

[0112] 본 출원의 청구범위를 정의하기 위해, NGP 또는 그래핀 물질은 단일층 및 다중층 (통상적으로는 10개 미만의 층) 미가공 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물(RGO), 그래핀 플루오르화물, 그래핀 염화물, 그래핀

브롬화물, 그래핀 요오드화물, 수소화 그래핀, 질소화 그래핀, 화학적으로 작용화된 그래핀, 도핑된 그래핀(예를 들면 B 또는 N으로 도핑된)의 이산된 시트/판을 포함한다. 미가공 그래핀은 본질적으로 산소를 0% 갖는다. RGO는 통상적으로 0.001중량% 내지 5 중량%의 산소 함량을 갖는다. 그래핀 산화물(RGO를 포함함)은 0.001중량% 내지 50 중량%의 산소를 가질 수 있다. 미가공 그래핀 외에, 모든 그래핀 물질은 0.001중량% 내지 50 중량%의 비탄소 원소(예를 들면 O, H, N, B, F, Cl, Br, I 등)를 갖는다. 이들 물질은 본원에서 비-미가공 그래핀 물질로 지칭된다.

[0113] 더 작은 이산된 그래핀 시트(통상적으로 0.3  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$ ) 내의 미가공 그래핀은 직접 초음파처리(액체 상 박리 또는 제조로도 알려져 있음) 또는 흑연 입자의 초임계 유체 박리에 의해 생성될 수 있다. 이들 공정은 당업계에 잘 알려져 있다.

[0114] 그래핀 산화물(GO)은, 반응 용기 내에서 산화 액체 매질(예를 들면 황산, 질산, 및 과망간산칼륨의 혼합물)에 출발 흑연 물질의 분말 또는 필라멘트(예를 들면 천연 흑연 분말)를 원하는 온도에서 일정 기간 동안(출발 물질의 성질 및 사용된 산화제의 유형에 따라 통상적으로는 0.5 내지 96시간) 함침시킴으로써 수득될 수 있다. 전술된 바와 같이, 생성된 흑연 산화물 입자는 이어서 열 박리 또는 초음파-유도 박리되어, 단리된 GO 시트를 생성할 수 있다. 이어서 이들 GO 시트는, -OH 그룹을 다른 화학 그룹(예를 들면 -Br, NH<sub>2</sub> 등)으로 대체하여, 다양한 그래핀 물질들로 전환될 수 있다.

[0115] 본원에서 플루오르화 그래핀 또는 그래핀 플루오르화물은 할로겐화 그래핀 물질 그룹의 일례로 사용된다. 플루오르화 그래핀을 제조하기 위한 하기 두 가지의 상이한 접근법들이 존재한다: (1) 사전합성된 그래핀의 플루오르화: 이러한 접근법은 기계적 박리 또는 CVD 성장에 의해 제조된 그래핀을 XeF<sub>2</sub>와 같은 플루오르화제, 또는 F 계 플라즈마로 처리하는 것을 수반한다; (2) 다중층 흑연 플루오르화물의 박리: 흑연 플루오르화물의 기계적 박리 및 액체 상 박리는 둘 다 용이하게 달성될 수 있다.

[0116] 고온에서의 F<sub>2</sub>와 흑연과의 상호작용은 공유(covalent) 흑연 플루오르화물(CF)<sub>n</sub> 또는 (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub>을 초래하고, 저온에서는 흑연 삽입 화합물(GIC) C<sub>x</sub>F ( $2 \leq x \leq 24$ ) 형태를 초래한다. (CF)<sub>n</sub>에서 탄소 원자는 sp<sup>3</sup>-하이브리드되고, 따라서 트랜스-연결된 사이클로헥산 쇄로 이루어진 플루오로카본 층은 파형이 된다(corrugated). (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub>에서 C 원자의 절반만이 플루오르화되고, 인접한 탄소 시트들의 모든 쌍은 C-C 공유 결합에 의해 함께 연결된다. 불소화 반응에 대한 체계적인 연구는, 생성된 F/C 비가 불소화 온도, 불소화 가스 내의 불소의 분압, 그리고 흑연화 정도, 입자 크기 및 비표면적을 포함하는 흑연 전구체의 물리적 특성에 크게 의존함을 보여준다. 불소(F<sub>2</sub>) 이외에도, 다른 플루오르화제가 사용될 수 있지만, 대부분의 이용 가능한 문헌에는 때로는 플루오르화물의 존재하에 F<sub>2</sub> 가스로 인한 불소화가 포함된다.

[0117] 충상형 전구체 물질을 개별 층 또는 소수층의 상태로 박리하기 위해서는, 인접한 층들 사이의 인력을 극복하고 이들 층을 더욱 안정화시키는 것이 필요하다. 이는 작용기에 의한 그래핀 표면의 공유결합 변형에 의해 또는 특정 용매, 계면활성제, 중합체 또는 공여체-수용체 방향족 분자를 사용하는 비공유결합 변형에 의해 달성 될 수 있다. 액체 상 박리 공정은 액체 매질에서의 흑연 플루오르화물의 초음파처리를 포함한다.

[0118] 그래핀의 질소화는 그래핀 산화물과 같은 그래핀 물질을 고온(200 내지 400°C)에서 암모니아에 노출시켜 수행될 수 있다. 또한 질소화 그래핀은 저온에서 수열법(hydrothermal method)으로, 예를 들면 GO 및 암모니아를 오토클레이브에서 밀봉하고 이어서 온도를 150 내지 250°C로 증가시켜 형성될 수 있다. 질소 도핑된 그래핀의 합성을 위한 다른 방법은 그래핀 상에서의 질소 플라즈마 처리, 암모니아 존재하에 흑연 전극들 사이에서의 아크-방전, CVD 조건하의 그래핀 산화물의 암모니아분해(ammonolysis), 및 상이한 온도에서의 그래핀 산화물 및 우레아의 수열처리를 포함한다.

[0119] 전술된 특징들은 이하에서 더 상세하게 기재 및 설명된다: 도 4b에 예시된 바와 같이, 흑연 입자(예를 들면 100)는 통상적으로는 다중 흑연 결정자 또는 과립으로 구성된다. 흑연 결정자는 탄소 원자들의 육각형 네트워크의 층 평면으로 이루어진다. 육각 배열된 탄소 원자들의 이와 같은 층 평면은 실질적으로 평탄하며, 특정 결정자에서 또 다른 하나에 대해 실질적으로 평행하고 등거리가 되도록 배향되거나 정렬된다. 일반적으로 그래핀 층 또는 기저 평면으로 지칭되는, 육각형 구조의 탄소 원자의 이들 층은 약한 반 데르 베스 힘에 의해 이들의 두께 방향(결정학적 c-축 방향)에서 함께 약하게 결합되며 이들 그래핀 층들의 그룹은 결정자에서 배열된다. 흑연 결정자 구조체는 통상 두 개의 축 또는 방향의 측면에서 특징지워진다: c-축 방향 및 a-축(또는 b-축) 방향. c-축은 기저 평면에 수직인 방향이다. a-축 또는 b-축은 기저 평면에 평행한(c-축 방향에 수직인) 방향이다.

- [0120] 고도로 정렬된 흑연 입자는 결정학적  $a$ -축 방향을 따라  $L_a$ 의 길이, 결정학적  $b$ -축 방향을 따라  $L_b$ 의 너비, 및 결정학적  $c$ -축 방향을 따라  $L_c$ 의 두께를 갖는 상당한 크기의 결정자들로 이루어질 수 있다. 결정자를 구성하는 그래핀 평면들은 서로에 대해 고도로 정렬되거나 배향되어 있으므로, 고도로 방향성인 이들 이방성 구조는 많은 특성들을 발생시킨다. 예를 들면, 결정자의 열 전도도 및 전기 전도도는 평면 방향( $a$ -축 또는  $b$ -축 방향)을 따라 큰 규모이지만 수직 방향( $c$ -축)에서는 비교적 낮다. 도 4b의 상부 좌측 부분에 예시된 바와 같이, 흑연 입자 내의 상이한 결정자들은 통상적으로 상이한 방향들로 배향되므로, 다중 결정질 흑연 입자의 특정한 성질은 모든 구성 결정자들의 방향 평균 값이다.
- [0121] 평행한 그래핀 층을 유지하는 약한 반 데르 발스 힘으로 인해, 천연 흑연은, 그래핀 층들 사이의 간격이 상당히 넓어져  $c$ -축 방향으로 뚜렷한 팽창을 제공하도록 처리될 수 있으며, 이에 따라 탄소 층의 층상 특성이 실질적으로 유지되는 팽창된 흑연 구조체를 형성할 수 있다. 가요성 흑연의 제조 공정은 당업계에 잘 알려져 있다. 일반적으로, 천연 흑연의 플레이크(예를 들면 도 4b에서 100)는 산성 용액 중에 삽입되어 흑연 삽입 화합물(GIC, 102)을 제조한다. GIC는 세척, 건조되고, 이어서 단시간 동안 고온에 노출되어 박리된다. 이는 플레이크가 흑연의  $c$ -축 방향으로 이의 본래의 치수의 80 내지 300배까지 팽창 또는 박리되게 한다. 박리된 흑연 플레이크는 외관이 별례 모양이어서 일반적으로 흑연 웨 104으로 지칭된다. 크게 팽창된 흑연 플레이크의 웨은, 대부분의 분야에서 약 0.04 내지 2.0 g/cm<sup>3</sup>의 통상의 밀도를 갖는, 팽창된 흑연의 응집 또는 통합된 시트, 예를 들면 웨, 종이, 스텝, 테이프, 호일, 매트 등(통상적으로 "가요성 흑연" 106으로 지칭됨) 내에 결합제를 사용하지 않고도 형성될 수 있다.
- [0122] 황산과 같은 산은 GIC를 수득하기 위해 그래핀 평면 사이의 공간으로 침투하는 유일한 유형의 삽입 제제(삽입제(intercalant))는 아니다. 알칼리 금속(Li, K, Na, Cs, 및 이들의 합금 또는 공융물(eutectics))과 같은 다수의 다른 유형의 삽입 제제가 스테이지 1, 스테이지 2, 스테이지 3 등으로 흑연을 삽입하는 데 사용될 수 있다. 스테이지 n은 모든 n개의 그래핀 평면에 대한 하나의 삽입제 층을 의미한다. 예를 들면, 스테이지-1 칼륨-삽입된 GIC는 모든 그래핀 평면에 대해 K의 하나의 층이 있음을 의미하거나, G/K/G/K/G/KG ... 순서에서의 두 개의 인접한 그래핀 평면 사이에 개재된 K 원자들의 하나의 층을 찾을 수 있으며, 여기서 G는 그래핀 평면이고 K는 칼륨 원자 평면이다. 스테이지-2 GIC는 GG/K/GG/K/GG/K/GG ...의 순서를 가질 것이며 스테이지-3 GIC는 GGG/K/GGG/K/GGG ... 등의 순서를 가질 것이다. 이들 GIC는 이어서 물 또는 물-알코올 혼합물과 접촉하게 되어 박리된 흑연 및/또는 분리된/단리된 그래핀 시트를 생성시킬 수 있다.
- [0123] 박리된 흑연 웨은 고강도 에어 젯 밀, 고강도 불 밀, 또는 초음파 장치를 사용하여 고강도 기계적 전단/분리 처리되어, 모든 그래핀 판이 100 nm보다 얇고 대부분 10 nm보다 얇으며 대부분의 경우 단일층 그래핀인 분리된 나노그래핀 판(NGP)들을 생성시킬 수 있다(또한 도 4b에 112로 도시됨). NGP는 그래핀 시트, 또는 각각의 시트가 탄소 원자들의 2차원 육각 구조인 복수의 그래핀 시트로 구성된다. 풍부한 다중 NGP(단일층 및/또는 소수층 그래핀 또는 그래핀 산화물의 이산된 시트/판을 포함함)는 필름 또는 종이 제조 공정을 사용하여 그래핀 필름/종이(도 4b에서 114)로 제조될 수 있다. 대안적으로, 저강도 전단에 의해, 흑연 웨은 두께 > 100 nm의 소위 팽창된 흑연 플레이크(도 4b에서 108)로 분리되는 경향이 있다. 이를 플레이크는, 수지 결합제의 존재 또는 부재하에 종이 또는 매트 제조 공정을 사용하여 흑연 종이 또는 매트(106)로 형성될 수 있다.
- [0124] 개별 그래핀 시트가 예외적으로 높은 비표면적을 갖는다는 사실에도 불구하고, 그래핀 시트는 함께 재중첩되어 서로 오버랩되는 경향이 커서, 이에 따라 전해질이 접근할 수 있는 비표면적이 현저히 감소하여 비 커페시턴스가 크게 줄어든다. 이러한 재중첩 경향성은 수퍼커패시터 셀 전극 제조 공정 과정에서 특히 극심하다. 이러한 공정에서, 그래핀 시트는, 기타 전도성 첨가제 및 수지 결합제(예를 들면 PVDF)와 함께, 용매(통상적으로 NMP)에 분산되어 슬러리를 형성하고, 이는 이어서 고체 접전체(예를 들면 Al 호일)의 표면 상에 코팅된다. 이어서 용매를 제거하여(기화시켜) 활물질 전극의 건조된 층을 형성하고, 이어서 한 쌍의 롤러를 통해 압축기로 공급하여 전극 층들을 통합시킨다. 이들 건조 및 압축 방법은 극심한 그래핀 재중첩을 유발시킨다. 많은 과학적 보고서에서, 본래 분말 형태인 그래핀 시트는 예외적으로 높은 비표면적을 나타내는 것으로 밝혀졌지만, 생성된 전극은 예상외로 더 낮은 비 커페시턴스만을 나타낸다. 이론적으로는, 단일층 그래핀-기반 수퍼커패시터의 최대 비 커페시턴스는 550 F/g 정도로 높지만(EDLC 구조를 기본으로 하며, 산화환원 쌍 또는 슈도커패시턴스는 없음), 실험적으로 달성된 값은 단지 90 내지 170 F/g 범위였다. 이는 수퍼커패시터 분야에서 오랫동안 계속된 문제였다.
- [0125] 본 발명은 이러한 그래핀 시트 재중첩 문제를 극복하기 위한 매우 혁신적이고 명쾌한 공정을 제공한다. 이러한 본 발명의 방법은 슬러리 코팅, 건조, 및 압축 방법을 수행할 필요성을 완전히 제거한다. 환경적으로 바람직하

지 않는 용매(즉, NMP)를 함유하는 슬러리를 형성하는 대신, 본 방법은 그래핀 시트를 액체 전해질에 분산시켜 전극 활물질-액체 전해질 혼합물의 습윤 층을 형성하는 단계를 수반한다. 이어서 다수의 습윤 혼합물 층을 다수의 전도성 다공질 층과 교대로 적층한 다음 생성된 중첩물을 압축하여 통합되게 한다(전도성 발포체-기반 집전체의 세공으로 함침된 활물질-전해질). 후속 용매 제거 및 전해질 주입은 요구되지 않으며, 그래핀 시트들이 함께 재중첩될 가능성은 없거나 거의 없다. 추가로, 그래핀 시트는 액체 전해질에 이미 사전분산되어 있고, 필수적으로 모든 그래핀 표면은 전해질에 자연스럽게 접근 가능하여, "드라이 포켓(dry pocket)"을 남기지 않음을 의미한다. 이 방법은 또한 고도의 압밀 방식으로 그래핀 시트들을 (전해질을 사이에 두고) 충진할 수 있게 하여 예상외로 높은 전극 활물질 텁 밀도를 초래한다.

[0126] 전술된 방법에서 사용되는 그래핀 시트는, 액체 또는 젤 전해질과 혼합되기 전에, 개별적으로 또는 조합하여, 다음과 같이 처리될 수 있다:

[0127] (a) 화학적으로 작용화시키거나 원자, 이온 또는 분자 화학종으로 도핑한다. 유용한 표면 작용기는 퀴논, 하이드로퀴논, 4급화된 방향족 아민, 머캅탄 또는 디설파이드를 포함할 수 있다. 이러한 종류의 작용기는 그래핀-기반 수퍼커패시터에 슈도커패시턴스를 부여할 수 있다.

[0128] (b) 고유 전도성 중합체(폴리아세틸렌, 폴리페롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜 및 이들의 유도체와 같은 전도성 중합체가 본 발명에서 사용하기에 좋은 선택이다)를 코팅 또는 그래프트한다. 이러한 처리는 산화환원 반응과 같은 슈도커패시턴스 효과를 통해 커패시턴스 값을 추가로 증가시키기 위한 것이다.

[0129] (c) 그래핀 시트와 산화환원 쌍을 형성하여 이에 따라 전극에 슈도커패시턴스를 부여할 목적으로,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 및  $\text{Co}_2\text{O}_3$ 과 같은 전이 금속 산화물 또는 황화물로 증착한다.

[0130] (d) (카본 블랙 물질의 활성화와 유사하게) 활성화 처리를 하여 추가의 표면을 생성시키고 이들 표면에 작용성 화학기를 부여할 수 있다. 활성화 처리는  $\text{CO}_2$  물리적 활성화, KOH 화학적 활성화, 또는 질산, 불소 또는 암모ニア 플라즈마로의 노출을 통해 달성될 수 있다.

[0131] 본 발명의 활물질-전해질 함침 공정에 의해 제조된 본 발명의 수퍼커패시터에서 매우 다양한 2차원(2D) 무기 물질들이 사용될 수 있음을 발견하였다. 층상 물질은 수퍼커패시터 응용분야에서 중요한 예상치 못한 전자 특성과 높은 비표면적을 나타낼 수 있는 2D 시스템의 다양한 공급원을 나타낸다. 흑연이 가장 잘 알려진 층상 물질이지만, 전이 금속 이칼코겐화물(TMD), 전이 금속 산화물(TMO), 및 BN,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  및  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 과 같은 광범위한 배열의 다른 화합물들이 또한 2D 물질의 잠재적인 공급원이다.

[0132] 비그래핀 2D 나노물질, 단일층 또는 소수층(20개 이하의 층)이 여러 방법으로 제조될 수 있다: 기계적 분해(mechanical cleavage), 레이저 삽마(laser ablation)(예를 들면, 단일 층으로까지 TMD를 삽마하기 위한 레이저 펄스 사용), 액체 상 박리; 및 PVD(예를 들면 스퍼터링), 증발, 증기 상 에피택시, 액체 상 에피택시, 화학증기 에피택시, 분자선 에피택시(molecular beam epitaxy)(MBE), 원자 층 에피택시(atomic layer epitaxy)(ALE), 및 이들의 플라즈마 보조된 형태와 같은 박막 기술에 의한 합성.

[0133] 놀랍게도, 이들 무기 물질이 2D 나노디스크, 나노판, 나노벨트, 또는 나노리본 형태인 경우, 이들 무기 물질은 일반적으로 전기적으로 비전도성이며 따라서 후보 수퍼커패시터 전극 물질이 아닌 것으로 간주되더라도, 이들 물질 대부분이 현저한 EDLC 값을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 이들 2D 나노 물질이 소량의 나노 그래핀 시트(특히 단일층 그래핀)와 함께 사용될 때 수퍼커패시턴스 값을 예외적으로 높다. 요구되는 단일층 그래핀은 0.1 중량% 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 내지 25 중량%, 가장 바람직하게는 1 중량% 내지 15 중량%일 수 있다.

[0134] 본 발명에서, 수성, 유기, 젤, 및 이온성 액체와 같이, 수퍼커패시터에서 사용될 수 있는 액체 전해질의 유형에는 제한이 없다. 통상적으로, 수퍼커패시터용 전해질은 양성 이온(positive ion)(양이온(cation))과 음성 이온(negative ion)(음이온(anion))으로 해리되는 용해된 화학물질(예를 들면 염) 및 용매로 이루어져, 전해질을 전기 전도성으로 만든다. 전해질을 함유하는 이온이 많을수록 이의 전도성이 우수하며, 이는 커패시턴스에 영향을 끼친다. 수퍼커패시터에서, 헬름홀츠(Helmholtz) 이중 층(전기 이중 층)에서 분리 단분자층을 위한 분자를 제공하며 슈도커패시턴스를 위한 이온을 전달한다.

[0135] 물은 무기 화학물질을 용해시키기에 비교적 우수한 용매이다. 물을 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )과 같은 산, 수산화칼륨(KOH)과 같은 알칼리, 또는 4급 포스포늄 염과 같은 염, 나트륨 퍼클로레이트( $\text{NaClO}_4$ ), 리튬 퍼클로레이트( $\text{LiClO}_4$ ) 또는

리튬 혼사플루오라이드 아르세네이트( $\text{LiAsF}_6$ )와 함께 첨가하면, 물은 비교적 높은 전도도 값을 제공한다. 수성 전해질은 전극당 1.15 V의 해리 전압 및 비교적 낮은 작동 온도 범위를 갖는다. 물 전해질-기반 수퍼커패시터는 낮은 에너지 밀도를 나타낸다.

[0136] 대안적으로, 전해질은 아세토니트릴, 프로필렌 카보네이트, 테트라하이드로푸란, 디에틸 카보네이트,  $\gamma$ -부티로 락톤과 같은 유기 용매, 및 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트( $\text{N}(\text{Et})_4\text{BF}_4$ ) 또는 트리에틸(메틸) 테트라 플루오로보레이트( $\text{N}(\text{Me}(\text{Et})_3\text{BF}_4$ )와 같은 4급 암모늄 염 또는 알킬 암모늄 염을 갖는 용질을 함유할 수 있다. 유기 전해질은 수성 전해질보다 고가이지만, 이는 전극당 통상적으로 1.35 V의 더 큰 해리 전압(2.7 V 커패시터 전 압) 및 더 큰 온도 범위를 갖는다. 유기 용매의 전기 전도도가 낮으면(10 내지 60  $\text{mS}/\text{cm}$ ) 전력 밀도가 낮아지지만, 에너지 밀도는 전압의 스퀘어(square)에 비례하기 때문에 에너지 밀도는 더 커진다.

[0137] 이온성 액체는 이온만으로 구성된다. 이온성 액체는 원하는 온도 이상에서 용융 상태 또는 액체 상태인 저융점 염이다. 예를 들면, 융점이 100°C 미만이면 염은 이온성 액체로 간주된다. 융점이 실온(25°C)이거나 그보다 낮으면, 염은 실온 이온성 액체(RTIL)로 지칭된다. IL 염은, 큰 양이온과 전하-비편재화된 음이온의 조합으로 인해, 약한 상호 작용을 특징으로 한다. 이는, 유연(음이온) 및 비대칭(양이온)으로 인해 결정화되는 경향성이 낮다.

[0138] 통상의 잘 알려진 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨(EMI) 양이온과  $N,N$ -비스(트리플루오로메탄)셀론아미드(TFSI) 음이온의 조합에 의해 형성된다. 이러한 조합은, 다수의 유기 전해질 용액에 필적하는 이온 전도도와 낮은 분해 경향성 및 ~300 내지 400°C까지의 낮은 증기압을 갖는 유체를 제공한다. 이는 일반적으로 낮은 휘발성 및 비가연성, 및 이에 따라 전지용으로 훨씬 안전한 전해질을 의미한다.

[0139] 기본적으로 이온성 액체는, 매우 다양한 성분들의 제조 용이성으로 인해 본질적으로 제한없는 개수의 구조적 변형이 가해지는 유기 이온들로 구성된다. 따라서, 다양한 종류의 염을 사용하여 주어진 용도에 대해 원하는 특성을 갖는 이온성 액체를 설계할 수 있다. 이들은 양이온으로서 이미다졸륨, 퍼롤리디늄 및 4급 암모늄 염, 및 음이온으로서 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 비스(플루오로설포닐)이미드, 및 혼사플루오로포스페이트를 포함한다. 이들의 조성에 기초하여, 이온성 액체는 기본적으로 비양성자, 양성자 및 콤비터이온 유형을 포함하는 상이한 부류들로 나뉘며, 이들 각각은 특정 용도에 적합하다.

[0140] 실온 이온성 액체(RTIL)의 공통 양이온은 테트라알킬암모늄, 디-, 트리-, 및 테트라-알킬이미다졸륨, 알킬파리디늄, 디알킬파롤리디늄, 디알킬파페리디늄, 테트라알킬포스포늄, 및 트리알킬설포늄을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. RTIL의 공통 음이온은  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{B}(\text{CN})_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{BF}_3^-$ ,  $\text{CH}_2\text{CHBF}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{BF}_3^-$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3^-$ ,  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{BF}_3^-$ ,  $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{BF}_3^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ ,  $\text{N}(\text{COCF}_3)(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ ,  $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{C}(\text{CN})_3^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{SeCN}^-$ ,  $\text{CuCl}_2^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{F}(\text{HF})_{2.3}^-$  등을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 상대적으로 말하면, 이미다졸륨계 또는 설포늄계 양이온 및 복합 할라이드 음이온, 예를 들면  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{NTf}_2^-$ ,  $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ , 또는  $\text{F}(\text{HF})_{2.3}^-$ 의 조합은 우수한 작업 전도도(working conductivity)를 갖는 RTIL을 초래한다.

[0141] RTIL은 높은 고유 이온 전도도, 높은 열 안정성, 낮은 휘발성, 낮은(실질적으로는 0인) 증기압, 비가연성, 실온 이상 및 이하의 넓은 온도 범위에서 액체를 유지하는 능력, 높은 극성, 높은 점성 및 광범위한 전기화학적 윈도우와 같은 전형적 특성을 가질 수 있다. 높은 점도를 제외한 이들 특성은 수퍼커패시터에서 RTIL을 전해질 성분(염 및/또는 용매)으로 사용할 때 원하는 특성이다.

[0142] 슈도커패시터(산화환원 쌍 형성을 통해 슈도커패시턴스가 발생하게 하는 수퍼커패시터)를 제조하기 위해, 애노드 활물질 또는 캐소드 활물질은 금속 산화물, 전도성 중합체, 유기 물질, 비-그래핀 탄소 물질, 무기 물질, 또는 이들의 조합으로부터 선택된 산화환원 쌍 파트너 물질 및 그래핀 시트를 함유하도록 설계될 수 있다. 환원된 그래핀 산화물 시트와 짹을 이를 수 있는 다수의 물질들이 당해 분야에 잘 알려져 있다. 이러한 연구에서, 그래핀 할로겐화물(예를 들면 그래핀 플루오르화물), 그래핀 하이드로겐화물, 및 질소화 그래핀은 매우 다양한 파트너 물질과 함께 작업하여 슈도커패시턴스 개발을 위한 산화환원 쌍을 형성할 수 있다는 것을 깨닫게 되었다.

[0143] 예를 들면, 이러한 역할로 제공되는 금속 산화물 또는 무기 물질은  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_3\text{O}_8$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{MoC}_x$ ,  $\text{Mo}_2\text{N}$ , 또는 이들의 조합을 포함한다. 일반적으로, 무기 물질은 금속 탄화물, 금속 질화물, 금속 봉화물, 금속 이칼코겐화물, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 바람직

하게는, 요망되는 금속 산화물 또는 무기 물질은 나노와이어, 나노디스크, 나노리본, 또는 나노 판 형태의 니오븀, 지르코늄, 몰리브덴, 하프늄, 탄탈륨, 텉스텐, 티타늄, 바나듐, 크로뮴, 코발트, 망간, 철, 또는 니켈의 산화물, 이칼코겐화물, 삼칼코겐화물, 황화물, 셀렌화물, 또는 텔루르화물로부터 선택된다. 이들 물질은 그래핀 물질의 시트를 갖는 단순 혼합물의 형태일 수 있지만, 바람직하게는, (예를 들면 슬러리 형태의) 습식 활물질 혼합물로 형성되어 전도성 다공질 층의 세공으로 험침되기 전에 그래핀 시트의 표면에 물리적 또는 화학적으로 결합되는 나노 입자 또는 나노 코팅 형태일 수 있다.

[0144] 다음에, 본 발명을 실시하기 위한 최선의 형태를 설명하기 위해 여러 상이한 유형의 그래핀 물질, 다른 유형의 전극 활물질(예를 들면 활성탄 및 선택된 무기 물질), 산화환원 쌍 파트너 물질, 및 다공질 집전체 물질(예를 들면 흑연 발포체, 그래핀 발포체, 및 금속 발포체)의 몇 가지 예를 제공한다. 이들 예시적인 실시예 및 본 발명의 명세서와 도면의 다른 부분들은, 개별적으로 또는 조합하여, 당업자가 본 발명을 실시할 수 있게 하는데 더욱 적합하다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

[0145] **실시예 1:** 환원된 그래핀 산화물(RGO) 시트를 포함하는 수퍼커패시터

[0146] 단일층 환원된 그래핀 산화물 시트는 미국 오하이오주 데이턴에 소재한 Angstrom Materials, Inc.로부터 얻었다. RGO 및 RGO-탄소 혼합물을 전극 활물질로서 포함하는 수퍼커패시터 셀을 제조하기 위해 두 가지 개별 공정을 수행하였다. 하나의 공정은, 본 발명에 따라 활물질-전해질 혼합물 층과 발포 집전체 층(전도성 다공질 층)을 교대로 중첩하여 수행하였다. 비교를 위해, 다른 하나의 공정은, 고체 집전체(Al 호일, 12  $\mu\text{m}$ 의 두께) 상에 슬러리 코팅하는 단계, NMP 용매를 제거하여 집전체 상에 코팅된 건조 전극 층을 제조하는 단계, 코팅된 집전체와 두 개의 집전체들 사이에 배치된 분리막을 적층하는 단계, 적층 구조체를 넣는 단계, 및 액체 전해질을 상기 넣어진 셀로 주입하는 단계를 포함하는 종래의 공정이었다.

[0147] 한 가지 일련의 샘플에서, 활성탄(AC) 입자 및 다중벽 탄소 나노튜브(CNT)를 RGO-전해질 혼탁액에 각각 5/95의 AC-대-GO 비 및 10/90의 CNT-대-RGO 비로 별도로 첨가하여, 활물질-전해질 층을 제조하였다. 통상적으로, Ni 발포체의 1 내지 6개의 층(각각의 층은 200  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖고 전도성 다공질 층으로서 95% 다공도 수준을 갖는다)을 활물질-전해질 혼합물 층과 함께 중첩하여, 대략 200 내지 1,200  $\mu\text{m}$ 의 두께의 전극 층을 제조하였다. 순수한 RGO 시트만을 전극 활물질로서 함유하는 수퍼커패시터 셀을 또한 제조하여 시험하였다.

[0148] 본 연구에서, 전극 활물질은, (a) 비스무트 셀렌화물, (b) 전이 금속 이칼코겐화물: 지르코늄, 몰리브덴, 티타늄, 코발트, 망간, 철, 및 니켈의 황화물 또는 셀렌화물, 및 (c) 봉소 질화물로부터 선택된 무기 물질의 나노디스크, 나노 판, 또는 나노 시트를 포함한, 무기 물질과 조합된 그래핀 시트를 기반으로 하여 또한 선택되었다.

[0149] **실시예 2:** 천연 흑연 분말로부터 그래핀 산화물(GO) 및 환원된 그래핀 산화물(RGO) 나노시트의 제조

[0150] HuadongGraphite Co.(중국 칭다오)로부터의 천연 흑연을 출발 물질로 사용하였다. GO는 두 개의 산화 스테이지 를 포함하는 잘 알려진 수정된 허머스 방법(Hummers method)에 따라 수득하였다. 통상의 방법에서, 제1 산화는 다음 조건에서 달성되었다: 1,100 mg의 흑연을 1,000 mL 비등 플라스크에 넣었다. 이어서, 20 g의  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 20 g의  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 및 400 mL의  $\text{H}_2\text{SO}_4$  농축 수용액(96%)을 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 환류하여 6시간 동안 가열한 다음, 실온에서 20시간 동안 방해하지 않고 방치하였다. 산화된 흑연을 여과하고, 중성 pH가 될 때까지 풍부한 중류수로 세정하였다. 이러한 제1 산화가 끝나면 습윤 케이크형 물질을 회수하였다.

[0151] 제2 산화 공정을 위해, 이전에 수집된 습윤 케이크를 69 mL의  $\text{H}_2\text{SO}_4$  농축 수용액(96%)을 함유하는 비등 플라스크에 넣었다. 플라스크에 9 g의  $\text{KMnO}_4$ 를 서서히 첨가하면서 플라스크를 빙욕에 두었다. 과열을 방지하기 위해 주의를 기울였다. 생성된 혼합물을 35°C에서 2시간 동안 교반하고(샘플 색이 짙은 녹색으로 변함) 이어서 140 mL의 물을 첨가하였다. 15분 후, 물 420 mL와 30 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 수용액 15 mL를 첨가하여 반응을 정지시켰다. 이 스테이지에서 샘플의 색이 밝은 노란색으로 변하였다. 금속 이온을 제거하기 위해, 혼합물을 여과하고 1:10 HCl 수용액으로 세정하였다. 수집된 물질을 2700 g에서 부드럽게 원심분리하고 탈이온수로 세정하였다. 최종 생성물은, 건조 추출물로부터 평가된 바와 같이, 1.4 wt%의 GO를 함유하는 습윤 케이크였다. 후속적으로, 탈이온수에서 회색된 습윤 케이크 물질을 약하게 음파처리하여, GO 판의 액체 분산액을 수득하였다.

[0152] 순수 대신 표면활성제의 수용액에 습윤 케이크를 희석하여, 표면활성제에 의해 안정화된 RGO(RGO-BS)를 얻었다. Sigma Aldrich에서 제공하는 콜레이트 나트륨(50 wt%) 및 테옥시콜레이트 나트륨(50 wt%) 염의 상업적으로 이용 가능한 혼합물을 사용하였다. 표면활성제 중량 분율은 0.5 wt%였다. 이러한 분율은 모든 샘플에서 동일하게 유

지된다. 13 mm 스텝 디스럽터 호른(step disruptor horn) 및 3 mm 테이퍼드 마이크로팁(tapered micro-tip)이 구비되고 20 kHz 주파수에서 작동하는 Branson Sonifier S-250A를 사용하여 음파처리를 수행하였다. 예를 들면, 0.1 wt%의 GO를 함유하는 수용액 10 mL를 10분 동안 음파처리하고 후속적으로 2700 g에서 30분 동안 원심분리하여 용해되지 않은 큰 입자, 응집체 및 불순물을 제거하였다. RGO를 수득하기 위한, 수득된 그대로의 GO의 화학적 환원을, 50 mL의 비등 플라스크에 10 mL의 0.1 wt% GO 수용액을 넣음을 포함하는 방법으로 수행하였다. 이어서, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 35 wt% 수용액(하이드라진) 10  $\mu$ L 및 NH<sub>4</sub>OH의 28 wt%의 수용액(암모니아) 70 mL를 혼합물에 첨가하고 이를 표면활성제에 의해 안정화시켰다. 용액을 90°C로 가열하고 1시간 동안 환류시켰다. 반응 후 측정된 pH 값은 대략 9였다. 환원 반응 동안 샘플의 색이 검게 변하였다.

[0153] GO가 RGO가 되도록 GO를 화학적으로 환원시킨 후, 건조된 ROG 분말을 유기 전해질(아세토니트릴 + N(Et)<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>)에 분산시켜 유기 전해질-RGO 혼합물의 점성(겔형) 층을 형성하였다. GO 분말을 황산-기반 전해질 혼합물과 별도로 혼합하여 수성 전해질-GO 젤을 형성하였다. 이어서 젤형 층을 별도로 전도성 다공질 층(Ni 발포체)의 두 개의 별도의 세트로 순차적으로 중첩하여 두 개의 별도의 EDLC 수퍼커패시터 셀을 제조하였다.

[0154] 비교를 목적으로, 종래의 슬러리 코팅 및 건조 방법을 수행하여 종래의 전극을 제조하였다. 이어서, 전극, 및 두 개의 전극들 사이에 배치된 분리막을 조립하고 이를 Al-플라스틱 적층 포장 봉투에 넣고, 액체 전해질을 주입하여 수퍼커패시터 셀을 형성하였다.

[0155] **실시예 3: 메소카본 마이크로비드(MCMB)로부터의 단일층 그래핀 시트의 제조**

[0156] 메소카본 마이크로비드(MCMB)는 대만의 가오슝에 소재한 China Steel Chemical Co.로부터 공급되었다. 이 물질은 약 2.24 g/cm<sup>3</sup>의 밀도 및 약 16  $\mu$ m의 중간 입자 크기를 갖는다. MCMB(10 그램)를 48 내지 96시간 동안 산 용액(4:1:0.05 비의 황산, 질산, 및 과망간산칼륨)으로 삽입하였다. 반응이 완료되면, 혼합물을 탈이온수에 끓고 여과하였다. 삽입된 MCMB를 5% HCl 용액에서 반복적으로 세척하여 대부분의 셀레이트 이온을 제거하였다. 이어서, 여액의 pH가 4.5 이상이 될 때까지 샘플을 탈이온수로 반복적으로 세척하였다. 이어서 슬러리를 10 내지 100분 동안 초음파처리하여 GO 혼탁액을 제조하였다. TEM과 원자력 현미경 연구는, 산화 처리가 72시간을 초과하면 GO 시트의 대부분이 단일층 그래핀이었고 산화 시간이 48 내지 72시간이면 GO 시트의 대부분이 2 또는 3층 그래핀이었음을 시사한다.

[0157] GO 시트는 48 내지 96시간의 산화 처리 시간 동안 대략 35 중량% 내지 47 중량%의 산소 비율을 함유한다. GO 시트를 물에 혼탁시키고 이어서 건조시켜 GP 분말을 제조하였다. 이어서, GO 분말을 다양한 기간 동안 200 내지 700°C에서 열적으로 환원시켜 대략 1% 내지 20%의 산소 함량을 갖는 환원된 그래핀 산화물(RGO) 분말의 샘플을 제조하였다. 이 RGO는 EDLC형 수퍼커패시터 전극 활물질로서 직접 사용되었거나, 슈도커패시턴스 기반 수퍼커패시터에서 산화환원 쌍을 형성하기 위해 파트너 물질(예를 들면 RGO 표면에서 결합되는 금속 산화물, NiO<sub>2</sub>, 또는 전도성 중합체, 폴리피롤)과 연합되었다. 본 발명의 방법과 종래의 방법은 둘 다 수퍼커패시터 셀의 제조에 사용되었고, 이들은 전기화학적으로 시험되었고 비교되었다.

[0158] **실시예 4: 수퍼커패시터 전극 활물질로서의 미가공 그래핀 시트(0% 산소)의 제조**

[0159] 개별적인 그래핀 평면의 전도도를 감소시키는 작용을 하는 GO 시트에서의 고 결함 개체군의 가능성을 인식하여, 미가공 그래핀 시트(비-산화된 및 산소-비함유, 비할로겐화된 및 할로겐-비함유 등)가 열 전도도가 더 높은 그래핀 발포체를 초래할 수 있는지를 연구하기로 결정하였다. 잘 알려진 직접 초음파처리 또는 액체-상 박리 공정을 사용하여 미가공 그래핀 시트를 제조하였다.

[0160] 통상의 방법에서, 대략 20  $\mu$ m 이하의 크기로 분쇄된 5 g의 흑연 플레이크를 1,000 mL의 탈이온수(DuPont으로부터의 Zonyl® FSO인 분산 제제 0.1중량%를 함유함)에 분산시켜 혼탁액을 수득하였다. 85 W의 초음파 에너지 수준(Branson S450 초음파기)을 사용하여 그래핀 시트를 15분 내지 2시간의 기간 동안 박리, 분리, 및 크기 감소시켰다. 생성된 그래핀 시트는 산화되지 않았고 산소가 없고 상대적으로 결함이 없는 미가공 그래핀이다. 미가공 그래핀은 본질적으로 어떠한 비탄소 원소도 함유하지 않는다. 활물질-전해질 층과 전도성 다공질 층을 교대로 중첩 및 통합하는 본 발명의 방법 및 슬러리 코팅, 건조 및 층 적층의 종래의 방법을 둘 다를 사용하여 미가공 그래핀 시트를 수퍼커패시터에 혼입하였다. 수퍼커패시터의 EDLC 및 슈도커패시턴스 유형(폴리아닐린 또는 MnO<sub>2</sub>와의 산화환원 쌍)을 둘 다 조사하였다.

[0161] **실시예 5: Ni 발포체 템플레이트(template) 상에 제조된 CVD 그래핀 발포체-기반 집전체(전도성 다공질 층)**

[0162] CVD 그래핀 발포체의 제조 방법은 공개 문헌[Chen, Z. et al. "Three-dimensional flexible and conductive

interconnected graphene networks grown by chemical vapor deposition," *Nature Materials*, 10, 424-428 (2011)]에 기재된 방법으로부터 조정되었다. 니켈의 상호연결된 3D 스캐폴드를 갖춘 다공질 구조체인 니켈 발포체는 그래핀 발포체의 성장을 위한 템플레이트로서 선택되었다. 간단하게,  $\text{CH}_4$ 를 주위 압력하에 1,000°C에서 분해함으로써 탄소를 니켈 발포체로 도입하고, 이어서 그래핀 필름을 니켈 발포체의 표면 상에 침착시켰다. 니켈과 그래핀 사이의 열 팽창 계수의 차이로 인해, 그래핀 필름 상에 잔물결(ripples)과 주름(wrinkles)이 형성되었다. 본 실시예에서 제조된 네 가지 유형의 발포체가 본 발명의 수퍼커패시터에서 집전체로 사용되었다: Ni 발포체, CVD 그래핀-코팅된 Ni 발포체, CVD 그래핀 발포체(Ni은 에칭 제거되었다), 및 전도성 중합체 결합된 CVD 그래핀 발포체.

[0163] Ni 템플레이트로부터 그래핀 발포체를 회수(분리)하기 위해 Ni 템플레이트를 에칭 제거하였다. Chen 등이 제안한 방법에서, 뜨거운  $\text{HCl}$ (또는  $\text{FeCl}_3$ ) 용액에 의해 니켈 골격을 에칭 제거하기 전에, 니켈 에칭 동안 그래핀 네트워크가 붕괴되는 것을 방지하기 위한 지지체로서, 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA)의 박층을 그래핀 필름의 표면 상에 침착하였다. PMMA 층을 뜨거운 아세톤에 의해 조심스럽게 제거한 후, 취약한 그래핀 발포체 샘플을 수득하였다. PMMA 지지층의 사용은 그래핀 발포체의 독립형 필름의 제조시 중요한 것으로 간주되었다. 대신, 전도성 중합체를 결합제 수지로 사용하여 그래핀을 함께 고정시키고 Ni를 에칭 제거하였다. 본원에서 사용된 CVD 그래핀 발포체는 액체 전해질과 함께 탄소 입자 또는 그래핀 시트를 수용하기 위한 발포 집전체로서 의도됨을 주목할 수 있다. 그러나, 놀랍게도, 전도성 중합체를 갖거나 갖지 않는 이와 같은 그래핀 발포체는 그 자체로 수퍼커패시터 전극 물질인 것으로 밝혀졌다. 이러한 조합은, 수퍼커패시터 셀에 혼입된 활물질의 최대량을 가능하게 한다.

[0164] **실시예 6:** 피치(pitch)-기반 탄소 발포체로부터의 흑연 발포체-기반 집전체

[0165] 피치 분말, 과립, 또는 펠릿을 원하는 최종 형상의 발포체와 함께 알루미늄 금형에 넣었다. Mitsubishi ARA-24 메소상 피치를 활용하였다. 샘플을 1 torr 미만으로 배기한 다음 대략 300°C의 온도로 가열하였다. 이 시점에서, 진공을 질소 블랭킷(blanket)으로 방출하고 이어서 1,000 psi 이하의 압력을 가하였다. 이어서 시스템의 온도를 800°C로 상승시켰다. 이를 2°C/min의 속도로 수행하였다. 이 온도를 적어도 15분 동안 일정하게 유지한 다음 노 전원(furnace power)을 차단하고, 대략 2 psi/min의 압력 해제 속도로 대략 1.5°C/min의 속도로 실온으로 냉각시켰다. 최종 발포체 온도는 630°C 및 800°C였다. 냉각 사이클 동안, 압력은 점차적으로 대기 상태로 해제하였다. 이어서 발포체를 질소 블랭킷하에 1050°C로 열처리하고(탄화) 이어서 별도의 구동에서 아르곤 하에 흑연 도가니에서 2500°C 및 2800°C로 열처리하였다(흑연화).

[0166] **실시예 7:** 수퍼커패시터 활물질로서의 그래핀 플루오르화물 시트의 제조

[0167] 몇 가지 공정이 GF의 제조에 사용되었지만 본원에서는 하나의 공정만이 예로서 설명된다. 통상의 방법에서, 고도로 박리된 흑연(HEG)이 삽입된 화합물  $\text{C}_2\text{F} \cdot x\text{ClF}_3$ 으로부터 제조되었다. HEG는 삼불화염소의 증기에 의해 추가로 불소화되어, 플루오르화된 고도의 박리된 흑연(FHEG)을 수득한다. 사전냉각된 테프론 반응기를 20 내지 30 mL의 액체 사전냉각된  $\text{ClF}_3$ 으로 충전하고, 반응기를 닫고 액체 질소 온도로 냉각시켰다. 이어서,  $\text{ClF}_3$  가스가 점근할 구멍이 있는 용기에 1 g 이하의 HEG를 넣고 반응기 내부에 위치시켰다. 7 내지 10일 동안 대략적인 화학식  $\text{C}_2\text{F}$ 를 갖는 회색-베이지색 제품이 형성되었다.

[0168] 후속적으로, 소량의 FHEG(대략 0.5 mg)을 20 내지 30 mL의 유기 용매(별도로, 메탄올 및 에탄올)와 혼합하고 30 분 동안 초음파처리(280 W)하여, 균질한 황색 분산액을 형성하였다. 용매를 제거하면, 분산액은 갈색 분말이 되었다.

[0169] **실시예 8:** 수퍼커패시터 전극 활물질로서의 질소화 그래핀 시트의 제조

[0170] 실시예 2에서 합성된 그래핀 산화물(GO)을 상이한 비율의 우레아로 미세하게 분쇄하고, 펠릿화 혼합물을 마이크로파 반응기(900 W)에서 30초 동안 가열하였다. 생성물을 탈이온수로 여러 번 세척하고 진공 건조시켰다. 이 방법에서, 그래핀 산화물은 동시에 환원되고 질소로 도핑된다. 1:0.5, 1:1 및 1:2의 그래핀:우레아 질량비로 수득된 생성물을 각각 NGO-1, NGO-2 및 NGO-3으로 명명하였으며 이들 샘플의 질소 함량은 원소 분석에 의해 밝혀진 바와 같이 각각 14.7 중량%, 18.2 중량% 및 17.5 중량%였다. 이들 질소화 그래핀 시트는 물에 분산 가능하게 남아있다. 이어서, 생성된 혼탁액을 건조시켜 질소화 그래핀 분말을 얻었다. 분말을 이온성 액체 전해질과 혼합하여, 순차적 중첩 작업에서 전도성 다공질 층의 세공으로 합침시키기 위한 젤형 층을 형성시켰다.

[0171] 실시예 9: 수퍼커패시터 활물질로서의 MoS<sub>2</sub>/RGO 하이브리드 물질의 제조

매우 다양한 무기 물질을 본 실시예에서 조사하였다. 예를 들면, 200°C에서 산화된 그래핀 산화물(GO)의 N, N-디메틸포름아미드(DMF) 용액에서 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> 및 하이드라진의 1-단계 용매열 반응(solvothermal reaction)에 의해, 매우 얇은 MoS<sub>2</sub>/RGO 하이브리드를 합성하였다. 통상의 방법에서, 22 mg의 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>를 10 mL의 DMF에 분산된 10 mg의 GO에 첨가하였다. 투명하고 균질한 용액이 수득될 때까지 혼합물을 실온에서 대략 10분 동안 음파처리하였다. 이후, 0.1 mL의 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O를 첨가하였다. 반응 용액을 30분 동안 추가로 음파처리한 다음 40 mL 테프론-라이닝된 오토클레이브로 옮겼다. 시스템을 200°C 오븐에서 10시간 동안 가열하였다. 8000 rpm에서 5분 동안 원심분리하여 생성물을 수집하고, DI수로 세척하고 원심분리에 의해 재수집하였다. 세척 단계를 5회 반복하여 대부분의 DMF가 제거되게 하였다. 마지막으로, 생성물을 건조시키고 액체 전해질과 혼합하여 활물질-전해질 혼합물을 층을 형성시키고, 이를 Al 밸포체 층과 교대로 적층하여 통합하였다. 별도의 기준에서, 여러 상이한 양(5 중량% 내지 45 중량%)의 MoS<sub>2</sub> 판들을 활성화된 탄소 입자와 조합하여 복합 전극 활물질을 형성하였다. 이어서 본 발명의 방법과 종래의 방법 둘 다를 사용하여 이러한 복합 활물질을 전극으로 제조하였다.

[0173] 실시예 10: 2차원(2D) 층상형 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 칼코겐화물 나노리본의 제조

(2D) 층상형 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 칼코겐화물 나노리본의 제조는 당업계에 잘 알려져 있다. 예를 들면, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 나노리본을 증기-액체-고체(vapor-liquid-solid)(VLS)법을 사용하여 성장시켰다. 본원에서 제조된 나노리본은 평균 30 내지 55 nm 두께이며 너비 및 길이는 수백 나노미터 내지 수 마이크로미터 범위이다. 더 큰 나노리본을 볼 밀링하여, 측면 치수(길이 및 너비)를 200 nm 미만으로 줄였다. (그래핀 시트 또는 박리된 흑연 플레이크의 존재 또는 부재하에) 이를 방법으로 제조된 나노리본을 수퍼커패시터 전극 활물질로 사용하였다.

## [0175] 실시예 11: MXene 분말 + 화학적으로 활성화된 RGO

선택된 MXene를, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>와 같은 금속 탄화물의 층상형 구조체로부터 특정 원소들을 부분적으로 에칭 제거하여 제조하였다. 예를 들면, 수성 1M NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>를 실온에서 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>의 에칭제로 사용하였다. 통상적으로, MXene 표면은 O, OH, 및/또는 F 그룹에 의해 종결되며, 이는 이들의 통상 M<sub>n+1</sub>X<sub>n</sub>T<sub>x</sub>(여기서 M은 초기 전이 금속이고, X는 C 및/또는 N이고, T는 말단 그룹(O, OH 및/또는 F)을 지칭하고, n = 1, 2 또는 3이고, x는 종결 그룹의 수이다)로 지칭되는 이유이다. 조사되는 MXene 물질은 Ti<sub>2</sub>CT<sub>x</sub>, Nb<sub>2</sub>CT<sub>x</sub>, V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub>, Ti<sub>3</sub>CNT<sub>x</sub>, 및 Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub>T<sub>x</sub>를 포함한다. 통상적으로, 35 내지 95%의 MXene 및 5 내지 65%의 그래핀 시트를 액체 전해질과 혼합하여 겔형 층을 형성하고 전도성 다공질 층(스테인리스 스틸 밸포체 및 흑연 밸포체)과 중첩하였다.

[0177] 실시예 12: MnO<sub>2</sub>-그래핀 산화환원 쌍의 제조

MnO<sub>2</sub> 분말은 (각각 그래핀 시트의 존재 또는 부재하에) 두 가지 방법으로 합성하였다. 하나의 방법에서, 과망간 산칼륨을 탈이온수에 용해시켜 0.1 mol/L KMnO<sub>4</sub> 수용액을 제조하였다. 한편, 고순도 나트륨 비스(2-에틸헥실) 설포석시네이트의 표면활성제 13.32 g을 300 mL 이소옥탄(오일)에 첨가하고 잘 교반하여 광학적으로 투명한 용액을 얻었다. 이어서, 0.1 mol/L KMnO<sub>4</sub> 용액 32.4 mL 및 선택된 양의 GO 용액을 상기 용액에 첨가하고, 이를 30분 동안 초음파처리하여 진한 갈색 침전물을 제조하였다. 생성물을 분리하고, 중류수와 에탄올로 여러 번 세척하고, 80°C에서 12시간 동안 건조시켰다. 이 샘플은 분말 형태의 그래핀-지지된 MnO<sub>2</sub>이며, 이를 액체 전해질과 혼합하여 전해질-활물질 층을 형성하였다.

## [0179] 실시예 13: 다양한 수퍼커패시터 셀의 평가

조사된 대부분의 실시예에서, 본 발명의 수퍼커패시터 셀 및 이의 종래의 대응물을 둘 다 제조하여 평가하였다. 비교를 목적으로, 후자의 셀을, 전극의 슬러리 코팅, 전극의 건조, 애노드 층, 분리막, 및 캐소드 층의 조립, 조립된 적층체의 포장, 및 액체 전해질의 주입으로 이루어진 종래의 방법으로 제조하였다. 종래의 셀에서, 전극(캐소드 또는 애노드)은 통상적으로 85%의 전극 활물질(예를 들면 그래핀, 활성탄, 무기 나노 디스크 등), 5%의 Super-P(아세틸렌 블랙-기반 전도성 첨가제), 및 10%의 PTFE로 구성되며, 이를 혼합하여 Al 호일 상에 코팅하였다. 전극의 두께는 대략 100  $\mu$ m이다. 각각의 샘플에 대해, 동전 크기의 셀 및 파우치(pouch) 셀을 둘 다 글로브 박스 내에서 조립하였다. 용량은 Arbin SCTS 전기화학 시험 장비를 사용하여 정전류(galvanostatic) 실험으로 측정하였다. 순환 전압전류법(CV) 및 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)을 전기화학 워크스테이션(CHI 660

System, USA)에서 수행하였다.

[0181] 샘플들에 대한 정전류 충전/방전 시험을 수행하여 전기화학적 성능을 평가하였다. 정전류 시험에 있어서, 비용량( $q$ )은 다음과 같이 계산한다.

$$q = I * t / m \quad (1)$$

[0183] 여기서,  $I$ 는 일정 전류(constant current)(mA)이고,  $t$ 는 시간(시간)이고,  $m$ 은 캐소드 활물질 질량(그램)이다. 전압  $V$ 를 사용하여, 비에너지( $E$ )은 다음과 같이 계산한다.

$$E = \int V dq \quad (2)$$

[0185] 비 전력( $P$ )은 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$P = (E / t) (W/kg) \quad (3)$$

[0187] 여기서,  $t$ 는 전체 충전 또는 방전 단계 시간(시간)이다.

[0188] 셀의 비 커파시턴스( $C$ )는 전압 대 비용량 플롯의 각 지점에서의 기울기로 표시된다.

$$C = dq / dV \quad (4)$$

[0190] 각각의 샘플에 대해, 전기화학적 반응을 측정하기 위해 (충전/방전 속도로 나타내어지는) 여러 전류 밀도를 부과하여, 라곤 도표(전력 밀도 대 에너지 밀도)의 구성에 필요한 에너지 밀도 및 전력 밀도 값을 계산할 수 있었다.

[0191] 전극 활물질로서의 환원된 그래핀 산화물(RGO) 시트 및 전해질로서의 EMIMBF4 이온성 액체를 함유하는 두 가지 일련의 대칭 수퍼커파시터(EDLC) 셀의 라곤 도표(중량 및 체적 전력 밀도 대 에너지 밀도)가 도 5에 나타나 있다. 두 가지 일련의 수퍼커파시터 중 하나는 본 발명의 구현예에 따라 제조하였고 다른 하나는 슬러리 코팅, 건조, (셀 형성을 위한) 적층, 및 셀로의 액체 전해질 주입의 종래의 방법에 의해 제조하였다. 이들 데이터로부터 여러 중요한 관찰을 할 수 있다:

[0192] (A) 본 발명의 방법(도면의 범례에서 "본 발명"으로 표시함)으로 제조된 수퍼커파시터 셀의 중량 및 체적 에너지 밀도 및 전력 밀도는 종래 방법("종래"로 표시함)으로 제조된 대응물의 중량 및 체적 에너지 밀도 및 전력 밀도보다 현저히 높다. 그 차이는 매우 극적이며, 이는 본 발명의 셀에 관한 높은 활물질 질량 부하량(> 20 mg/cm<sup>3</sup>), 활물질 중량/체적과 비교하여 감소된 오버헤드 (비활성) 구성요소 비율, 결합제 수지 필요성의 부재, 밤포 집전체의 세공 내에 그래핀 시트를 보다 효과적으로 충진시키는 본 발명의 방법의 능력에서 주로 기인한다.

[0193] (B) 종래의 방법으로 제조된 셀에 있어서, 체적 에너지 밀도 및 체적 전력 밀도의 절대 규모(absolute magnitude)는, 종래의 슬러리 코팅법으로 제조된 RGO-기반 전극의 매우 낮은 텁 밀도(0.25 g/cm<sup>3</sup>의 충전 밀도)로 인해, 이의 중량 에너지 밀도 및 중량 전력 밀도의 절대 규모보다 현저히 낮다.

[0194] (C) 반면, 본 발명의 방법으로 제조된 셀에 있어서, 체적 에너지 밀도(27.4 Wh/L) 및 체적 전력 밀도(10,155 W/L)의 절대 규모는, 본 발명의 방법으로 제조된 RGO-기반 전극의 상대적으로 높은 텁 밀도(1.15 g/cm<sup>3</sup>의 충전 밀도)로 인해, 이의 중량 에너지 밀도 및 중량 전력 밀도의 절대 규모보다 크다.

[0195] (D) 종래의 방법으로 제조된 상응하는 수퍼커파시터의 체적 에너지 밀도 및 체적 전력 밀도는 각각 3.1 Wh/L 및 1,139 W/L이고, 이는 규모가 한 자릿수 낮다. 이들은 극적이고 예상치 못한 것이다.

[0196] 도 6은 전극 활물질로서의 활성탄(AC) 입자 및 유기 액체 전해질을 함유하는 대칭 수퍼커파시터(EDLC) 셀의 라곤 도표(중량 및 체적 전력 밀도 대 에너지 밀도)를 보여준다. 본 발명의 방법으로 제조된 수퍼커파시터 및 전극의 종래의 슬러리 코팅으로 제조된 수퍼커파시터로부터 실험 데이터를 수득하였다.

[0197] 또한 이들 데이터는 본 발명의 방법으로 제조된 수퍼커파시터 셀의 중량 및 체적 에너지 밀도 및 전력 밀도는 둘 다 종래의 방법으로 제조된 상기 셀의 대응물의 중량 및 체적 에너지 밀도 및 전력 밀도보다 상당히 크다는 것을 시사한다. 역시, 그 차이는 크며, 이는 본 발명의 셀에 관한 높은 활물질 질량 부하량(> 15 mg/cm<sup>3</sup>), 활물질 중량/체적과 비교하여 감소된 오버헤드 (비활성) 구성요소 비율, 결합제 수지 필요성의 부재, 밤포 집전체의 세공 내에 그래핀 시트를 보다 효과적으로 충진시키는 본 발명의 방법의 능력에서 주로 기인한다. 고도의 다공질 활성탄 입자는 그래핀 시트와 같은 보다 소형의 충전에 적합하지 않다. 결과적으로, AC-기반 수퍼커파시터에 있어서, 체적 에너지 밀도 및 체적 전력 밀도의 절대 규모는 상응하는 중량 에너지 밀도 및 중량 전력 밀도의 절대 규모보다 낮다. 그러나, 본 발명의 방법은 여전히 놀랍게도 현재 연구에서 AC 입자가 종래의 슬러리 코팅

공정에서 달성되는 텁 밀도( $0.55 \text{ g/cm}^3$ )보다 상당히 더 큰 텁 밀도( $0.75 \text{ g/cm}^3$ )로 충전되게 할 수 있다.

[0198] 캐소드 활물질로서의 미가공 그래핀 시트, 애노드 활물질로서의 사전리튬화된 흑연 입자, 및 유기 액체 전해질로서의 리튬 염 ( $\text{LiPF}_6$ )-PC/DEC 용매를 함유하는 리튬 이온 커페시터(LIC) 셀의 라곤 도표가 도 7a에 나타나 있다. 이 데이터는 본 발명의 방법으로 제조된 LIC 및 전극의 종래의 슬러리 코팅으로 제조된 LIC 둘 다에 대한 것이다. 이들 데이터는 본 발명의 방법으로 제조된 LIC 셀의 중량 및 체적 에너지 밀도 및 전력 밀도는 모두 종래의 방법으로 제조된 상기 셀의 대응물의 중량 및 체적 에너지 밀도 및 전력 밀도보다 상당히 크다는 것을 시사한다. 역시, 그 차이는 크며, 이는 본 발명의 셀에 관한 높은 활물질 질량 부하량(애노드 면에서  $> 15 \text{ mg/cm}^2$ , 캐소드 면에서  $> 25 \text{ mg/cm}^2$ ), 활물질 중량/체적과 비교하여 감소된 오버헤드(비활성) 구성요소 비율, 결합제 수지 필요성의 부재, 발포 집전체의 세공 내에 그래핀 시트를 보다 효과적으로 충전시키는 본 발명의 능력에서 주로 기인한다.

[0199] 종래의 방법으로 제조된 LIC 셀에 있어서, 체적 에너지 밀도 및 체적 전력 밀도의 절대 규모는, 종래의 슬러리 코팅법으로 제조된 미가공 그래핀-기반 캐소드의 매우 낮은 텁 밀도( $0.25 \text{ g/cm}^3$ 의 충전 밀도)로 인해, 이의 중량 에너지 밀도 및 중량 전력 밀도의 절대 규모보다 현저히 낮다. 반면, 본 발명의 방법으로 제조된 LIC 셀에 있어서, 체적 에너지 밀도 및 체적 전력 밀도의 절대 규모는, 본 발명의 방법으로 제조된 미가공 그래핀-기반 캐소드의 상대적으로 높은 텁 밀도로 인해, 이의 중량 에너지 밀도 및 중량 전력 밀도의 절대 규모보다 높다.

[0200] 캐소드 활물질로서의 미가공 그래핀 시트, 애노드 활물질로서의 사전나트륨화된 흑연 입자, 및 유기 액체 전해질로서의 나트륨 염 ( $\text{NaPF}_6$ )-PC/DEC를 함유하는 나트륨-이온 커페시터(NIC) 셀의 라곤 도표가 도 7b에 나타나 있다. 이 데이터는 본 발명의 방법으로 제조된 LIC 및 전극의 종래의 슬러리 코팅으로 제조된 LIC 둘 다에 대한 것이다. 이들 데이터는 본 발명의 방법으로 제조된 NIC 셀의 중량 및 체적 에너지 밀도 및 전력 밀도는 모두 종래의 방법으로 제조된 상기 셀의 대응물의 중량 및 체적 에너지 밀도 및 전력보다 상당히 크다는 것을 시사한다. 역시, 그 차이는 극적이며, 이는 본 발명의 셀에 관한 높은 활물질 질량 부하량(애노드 면에서  $> 15 \text{ mg/cm}^2$ , 캐소드 면에서  $> 25 \text{ mg/cm}^2$ ), 활물질 중량/체적과 비교하여 감소된 오버헤드(비활성) 구성요소 비율, 결합제 수지 필요성의 부재, 발포 집전체의 세공 내에 그래핀 시트를 보다 효과적으로 충전시키는 본 발명의 방법의 능력에서 주로 기인한다.

[0201] 다수의 연구자들이 실행한 바와 같이, 라곤 도표에서 활물질의 중량당 에너지 및 전력 밀도를 보고하는 것은 조립된 수퍼커페시터 셀의 성능에 대한 현실적인 그림을 제공하지 못할 수도 있음을 지적하는 것은 중요하다. 다른 장치 구성요소의 중량도 고려해야 한다. 집전체, 전해질, 분리막, 결합제, 커넥터 및 포장을 포함하는 이러한 오버헤드 구성요소는 비활물질이며 전하 저장량에 기여하지 않는다. 이는 장치에 중량 및 체적만을 부가한다. 따라서, 오버 헤드 성분 중량의 상대적 비율을 감소시키고 활물질 비율을 증가시키는 것이 바람직하다. 그러나, 종래의 수퍼커페시터 제조 공정을 사용하여 이러한 목표를 달성하는 것은 불가능하였다. 본 발명은 수퍼커페시터 분야에서 오랫동안 계속되어 왔던 가장 심각한 문제를 극복한다.

[0202] 150 내지  $200 \mu\text{m}$ 의 전극 두께를 갖는 상용 수퍼커페시터에서(A1 호일 집전체의 각각의 면에서는 75 내지  $100 \mu\text{m}$ ), 활물질(즉, 활성탄)의 중량은 포장된 셀의 전체 질량의 약 25% 내지 30%를 차지한다. 따라서, 3 내지 4의 지수가 활물질 중량만을 기준으로 하는 특성으로부터 장치(셀)의 에너지 또는 전력 밀도를 추정하는데 종종 사용된다. 대부분의 과학 논문에서, 보고된 특성은 통상적으로 활물질 중량만을 기준으로 하며 전극은 통상적으로 매우 얇다( $<< 100 \mu\text{m}$ , 대부분은  $<< 50 \mu\text{m}$ ). 활물질 중량은 통상적으로는 전체 장치 중량의 5% 내지 10%이며, 이는, 실제 셀(장치) 에너지 또는 전력 밀도가, 상응하는 활물질 중량-기반 값을 10 내지 20의 요인으로 나누어 수득될 수 있음을 의미한다. 이러한 요인이 고려된 후, 이들 논문에서 보고된 특성은 상업용 수퍼커페시터의 특성보다 실제로 우수해보이지는 않다. 따라서, 과학 논문과 특히 출원에 보고된 수퍼커페시터의 성능 데이터를 읽고 해석할 때 매우 신중해야 한다.

[0203] **실시예 14:** 달성 가능한 전극 두께 및 수퍼커페시터 셀의 전기화학적 성능에 있어서의 이의 효과

[0204] 수퍼커페시터의 전극 두께가 장치 성능의 최적화를 위해 자유롭게 조절될 수 있는 설계 매개변수인 것으로 생각될 수 있지만, 실제로는, 수퍼커페시터 두께는 제조-제한적이며 특정한 두께 수준을 넘어서는 우수한 구조적 완결성을 갖는 전극을 생성시킬 수는 없다. 본 연구는, 이 문제가 그래핀-기반 전극에서 한층 더 심각하다는 것을 시사한다. 본 발명은 수퍼커페시터에 관한 이러한 매우 중요한 문제를 해결한다.

[0205] 종래의 방법 및 본 발명의 방법으로 제조된 활성탄-기반 대칭 EDLC 수퍼커페시터의 달성 가능한 전극 두께 범위에 걸쳐 플롯된 셀-수준 중량 에너지 밀도( $\text{Wh/kg}$ ) 및 체적 에너지 밀도( $\text{Wh/L}$ )가 도 8에 나타나 있다. 이 도면에

서, 데이터 지점은 종래의 수퍼커패시터의 중량 에너지 밀도(◆) 및 체적 에너지 밀도(▲) 및 본 발명의 수퍼커패시터의 중량 에너지 밀도(■) 및 체적 에너지 밀도(X)로서 표지된다. 활성탄-기반 전극은 종래의 슬러리 코팅 공정을 사용하여 100 내지 200  $\mu\text{m}$  이하의 두께로 제조할 수 있다. 그러나, 반면, 본 발명의 방법으로 달성될 수 있는 전극 두께에는 이론적 제한이 없다. 통상적으로, 실제 전극 두께는 10  $\mu\text{m}$  내지 5000  $\mu\text{m}$ , 보다 통상적으로 50  $\mu\text{m}$  내지 2,000  $\mu\text{m}$ , 보다 더 통상적으로 100  $\mu\text{m}$  내지 1,000  $\mu\text{m}$ , 가장 통상적으로 200  $\mu\text{m}$  내지 800  $\mu\text{m}$ 이다.

[0206] 이들 데이터는 이전에 달성할 수 없었던 매우 두꺼운 수퍼커패시터 전극 제조시의 본 발명의 방법의 놀라운 효과를 추가로 확인한다. 이러한 매우 두꺼운 전극은 예외적으로 높은 활물질 질량 부하량, 통상적으로는 유의미하게  $> 10 \text{ mg/cm}^2$ (보다 통상적으로  $> 15 \text{ mg/cm}^2$ , 추가로 통상적으로  $> 20 \text{ mg/cm}^2$ , 종종  $> 25 \text{ mg/cm}^2$ , 심지어  $> 30 \text{ mg/cm}^2$ )를 초래한다. 이들 높은 활물질 질량 부하량은 슬러리 코팅 공정으로 제조된 종래의 수퍼커패시터로는 수득될 수 없었다.

[0207] 더욱 중요하게는, 상용 AC-기반 수퍼커패시터의 통상의 셀-수준 에너지 밀도는 3 내지 8 Wh/kg 및 1 내지 4 Wh/L이다. 반면, 본 발명의 방법은 25 Wh/kg 또는 20 Wh/L 이하의 에너지 밀도를 전달하기 위한 동일한 유형의 전극 활물질(AC)을 함유하는 수퍼커패시터를 가능하게 한다. 이와 같은 에너지 밀도 증가는 수퍼커패시터 산업에서 가능한 것으로 간주되지 않아 왔다.

[0208] 또한, 환원된 그래핀 산화물-기반 EDLC 수퍼커패시터에 대해 도 9에 요약된 데이터는 매우 중요하며 예상치 못하였다. 셀-수준 중량 및 체적 에너지 밀도가, 종래의 방법 및 본 발명의 방법으로 제조된 RGO-기반 EDLC 수퍼커패시터(유기 액체 전해질)의 달성 가능한 전극 두께 범위에 걸쳐 플롯되었다. 이 도면에서, 종래의 수퍼커패시터의 중량 에너지 밀도(◆) 및 체적 에너지 밀도(▲)는 대략  $0.25 \text{ g/cm}^3$ , 더욱 통상적으로는  $< 0.1 \text{ g/cm}^3$  달성된 가장 높은 전극 템 밀도를 기본으로 하며, 본 발명의 수퍼커패시터의 중량 에너지 밀도(■) 및 체적 에너지 밀도(X)는 대략  $0.75 \text{ g/cm}^3$ 의 전극 템 밀도를 갖는 것들로부터 비롯되지만 가장 높지는 않은 값이다. 처리되지 않고 활성화되지 않은 RGO 전극에 대한 이러한 높은 템 밀도는 이전에는 보고되지 않았다.

[0209] 이들 데이터는, 종래의 슬러리 코팅법으로 제조된 RGO-기반 EDLC 수퍼커패시터 셀로 달성된 가장 높은 중량 에너지 밀도는 대략 12 Wh/kg이지만 본 발명의 방법으로 제조된 RGO-기반 EDLC 수퍼커패시터 셀은 실온에서 31.6 Wh/kg만큼 높은 중량 에너지 밀도를 가짐을 시사한다. 이는 EDLC 수퍼커패시터에 있어서 (전극 중량 또는 활물질 중량만이 아닌 전체 셀 중량을 기준으로 하는) 전례없는 높은 에너지 밀도 값이다. 본 발명의 수퍼커패시터 셀의 체적 에너지 밀도는 23.7 Wh/L 정도로 높으며 이는 종래의 대응물에 의해 달성된 3.0 Wh/L보다 7배 이상 크다는 관찰이 훨씬 더 인상적이다.

[0210] 종래의 방법 및 본 발명의 방법으로 제조된 미가공 그래핀-기반 EDLC 수퍼커패시터(유기 액체 전해질)의 달성 가능한 전극 두께 범위에 걸쳐 플롯된 셀-수준 중량 및 체적 에너지 밀도의 데이터가 도 10에 요약되어 있다. 범례는 종래의 수퍼커패시터의 중량 에너지 밀도(◆) 및 체적 에너지 밀도(▲)(대략  $0.25 \text{ g/cm}^3$ 의 달성된 가장 높은 전극 템 밀도) 및 본 발명의 수퍼커패시터의 중량 에너지 밀도(■) 및 체적 에너지 밀도(X)(대략  $1.15 \text{ g/cm}^3$ 의 전극 템 밀도)를 포함한다.

[0211] 상당히 유의미하게, (임의의 산화환원 또는 슈도커패시턴스가 없는) 이들 EDLC 수퍼커패시터는, 고급 납-산 전지(lead-acid battery)의 에너지 밀도(20 내지 40 Wh/kg)를 이미 초과하는 43.9 Wh/kg 정도로 높은 중량 에너지 밀도를 전달한다. 납-산 전지의 통상의 100 내지 400 사이클과는 달리 EDLC 수퍼커패시터는 250,000 내지 500,000 사이클 동안 충전 및 방전될 수 있기 때문에, 이는 상당한 이용 가치/utility value)를 갖는다. 이러한 성취는 수퍼커패시터 분야에서 매우 극적이며 전혀 예상치 못한 것이다. 또한, 탄소- 또는 그래핀-기반 EDLC 수퍼커패시터는, 통상적으로 납-산 전지에서 요구되는 몇 시간의 재충전 시간과는 달리 몇 초 내에 재충전될 수 있다. 납-산 전지는 매우 부정적인 환경 영향으로 유명하지만, 본 발명의 수퍼커패시터는 환경친화적이다.

[0212] 추가의 중요한 예들은, 종래의 방법 및 본 발명의 방법으로 제조된 미가공 그래핀-기반 EDLC 수퍼커패시터(이온성 액체 전해질)의 달성 가능한 전극 두께 범위에 걸쳐 플롯된 셀-수준 중량 및 체적 에너지 밀도에 대해 도 11에 요약된 데이터를 포함한다. 중량 에너지 밀도(◆) 및 체적 에너지 밀도(▲)는 종래의 수퍼커패시터의 에너지 밀도(대략  $0.25 \text{ g/cm}^3$ , 더욱 통상적으로는  $< 0.1 \text{ g/cm}^3$ 의 달성된 가장 높은 전극 템 밀도)이며, 중량 에너지 밀도(■) 및 체적 에너지 밀도(X)는 대략  $1.15 \text{ g/cm}^3$ 의 전극 템 밀도를 갖는 본 발명의 수퍼커패시터에 관한 것이다. 본 발명의 미가공 그래핀-기반 EDLC 수퍼커패시터는 97.7 Wh/kg의 셀-수준 에너지 밀도를 저장할 수 있으며, 이는 종래의 AC-기반 EDLC 수퍼커패시터로 달성될 수 있는 것보다 15배 이상이다. 또한 112.3 Wh/L의 체적 에너지 밀도 값은 전례가 없으며, 이는 상용 AC-기반 수퍼커패시터의 3 내지 4 Wh/L보다 30배 더 크다.

- [0213] **실시예 15:** 셀 내의 달성 가능한 활물질 중량 퍼센티지 및 수퍼커패시터 셀의 전기화학적 성능에 있어서의 이의 효과
- [0214] 활물질 중량은 포장된 상용 수퍼커패시터의 총 질량의 약 30% 이하를 차지하기 때문에, 활물질의 성능 데이터만으로 장치의 에너지 또는 전력 밀도를 추정하기 위해서는 30%의 인자(factor)가 사용되어야 한다. 따라서, 20 Wh/kg의 활성탄 에너지 밀도(즉, 활물질 중량만을 기준으로 함)는 포장된 셀 약 6 Wh/kg으로 변환될 것이다. 그러나, 이러한 추정은 상용 전극과 유사한 두께 및 밀도를 갖는 전극(150  $\mu\text{m}$  또는 약 10 mg/cm<sup>2</sup>의 탄소 전극)에 대해서만 유효하다. 더 얇거나 더 가벼운 동일한 활물질의 전극은, 셀 중량을 기준으로 하여 보다 낮은 에너지 또는 전력 밀도를 의미할 것이다. 따라서, 활물질 비율이 높은 수퍼커패시터 셀을 제조하는 것이 요망된다. 불행하게도, 활성탄-기반 수퍼커패시터에 대해서는 30 중량% 초과의 활물질 비율을 달성하거나 그래핀-기반 수퍼커패시터에 대해서는 15 중량% 초과의 활물질 비율을 달성하는 것이 이전에는 가능하지 않았다.
- [0215] 본 발명의 방법은 수퍼커패시터가 조사된 모든 활물질에 대해 이러한 한계를 넘어설 수 있게 한다. 사실상, 본 발명은 원하는 경우 활물질 비율을 90% 이상으로, 통상적으로는 15% 내지 85%, 더욱 통상적으로는 30% 내지 80%, 더욱 더 통상적으로는 40% 내지 75%, 가장 통상적으로는 50% 내지 70%로 상승시키는 것을 가능하게 한다.
- [0216] 도 12에는, 활성탄-기반 EDLC 수퍼커패시터(유기 액체 전해질을 가짐)의 셀-수준 중량 에너지 밀도가 17.5% 내지 75.4%인 달성 가능한 활물질 비율(활물질 중량/전체 셀 중량)에 걸쳐 플롯된다. 본 발명은 또한 수퍼커패시터 셀 내의 미가공 그래핀 함량을 9.6 중량%로부터 78.2 중량%로 달성하여, 9.6 Wh/kg로부터 97.7 Wh/kg의 중량 에너지 밀도를 얻을 수 있게 한다. 예를 들면, 도 13은 두 가지 일련의 미가공 그래핀-기반 EDLC 수퍼커패시터(모두 유기 액체 전해질을 가짐)에 있어서의 수퍼커패시터 셀에서의 달성 가능한 활물질 비율(활물질 중량/전체 셀 중량)에 걸쳐 플롯된 셀-수준 중량 에너지 밀도를 보여준다. 도 14는 미가공 그래핀-기반 EDLC 수퍼커패시터(이온성 액체 전해질을 가짐)에 있어서의 달성 가능한 활물질 비율(활물질 중량/전체 셀 중량)에 걸쳐 플롯된 셀-수준 체적 에너지 밀도를 보여준다.
- [0217] **실시예 16:** 집전체로서의 다양한 전극 활물질 및/또는 상이한 다공질 또는 밤포 구조체를 기반으로 하는 수퍼커패시터 셀의 전기화학적 성능
- [0218] 밤포 구조체의 효과를 평가하기 위해, RGO를 전극 활물질의 일례로 사용하는 것을 선택하였지만 집전체의 유형과 성질은 다양하다. 금속 밤포체(예를 들면 Ni 및 Ti 밤포체), 금속 웨브 또는 스크린(예를 들면 스테인리스 스틸 웨브), 천공된 금속 시트-기반 3D 구조체, 금속 섬유 매트(스틸 섬유), 금속 나노와이어 매트(Cu 나노와이어), 전도성 중합체 나노섬유 매트(폴리아닐린), 전도성 중합체 밤포체(예를 들면 PEDOT), 전도성 중합체-코팅된 섬유 밤포체(폴리피롤-코팅된 나일론 섬유), 탄소 밤포체, 흑연 밤포체, 카본 에어로겔, 카본 제록스 겔, (Ni-지지된 CVD 그래핀으로부터의) 그래핀 밤포체, (GO-물 용액의 동결 건조로 수득된) 그래핀 산화물 밤포체, 환원된 그래핀 산화물 밤포체(중합체와 혼합되고 이어서 탄화된 RGO), 탄소 섬유 밤포체, 흑연 섬유 밤포체, 및 박리된 흑연 밤포체(탄화된 수지에 의해 결합된 박리된 흑연 웜)에 이르는 매우 다양한 밤포체들이 선택되었다. 이러한 광범위하고 깊이 있는 연구는 다음과 같은 중요한 관찰을 야기한다:
- [0219] (A) 밤포체 물질의 전기 전도도는, 더 높은 전력 밀도와 더 빠른 수퍼커패시터 응답 시간을 초래하는 경향이 있는 높은 전도도로 인해 중요한 매개변수이다.
- [0220] (B) 다공도 수준 또한 더 높은 세공 함량과 함께 중요한 매개변수이며 이는 주어진 동일한 체적에서 많은 더 양의 활물질을 생성시켜, 에너지 밀도가 더 높아진다. 그러나, 다공성 수준이 더 높으면 전자-전도 능력이 낮아 응답 시간이 더 느려질 수 있다.
- [0221] (C) 흑연 밤포체와 그래핀 밤포체는 응답 시간이 더 우수한 수퍼커패시터를 제공한다. 그러나, 금속 밤포체는 탭(tab)(말단 리드(terminal lead))의 보다 용이한 형성 또는 연결을 가능하게 한다. 각 셀에는 두 개의 리드가 필요하다.
- [0222] 수성, 유기, 및 이온성 액체 전해질과 함께 유기 및 무기 재료를 포함하는 EDLC 및 산화환원 수퍼커패시터 둘다를 위한 매우 다양한 전극 활물질이 연구되어 왔다. 하기 표(표 1)에는 설명을 목적으로 수퍼커패시터의 여러 종류에 대한 몇 가지 예가 요약되어 있다. 이들은 본 출원의 범주를 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

[0223]

신규한 방법으로 제조된 수퍼커패시터 및 종래의 슬러리 코팅법으로 제조된 이의 대응물의 예

| 샘플 ID                                | 활물질                                     | 전해질  | 전극 두께 ( $\mu\text{m}$ ) 및 방법 | 활성 질량 부하량 ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ) | 중량 에너지 밀도 ( $\text{Wh}/\text{kg}$ ) | 체적 에너지 밀도 ( $\text{Wh}/\text{L}$ ) |
|--------------------------------------|---|--|------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| PPy-1                                | 폴리피롤-셀룰로스                               | $\text{H}_2\text{O}$ 중의 2 M<br>NaCl        | 530, 신규한 방법                  | 39                                   | 41                                  | 20                                 |
| PPy-c                                | 폴리피롤-셀룰로스                               | $\text{H}_2\text{O}$ 중의 2 M<br>NaCl        | 190, 종래의 방법                  | 13.2                                 | 8.8                                 | 3.1                                |
| RuO <sub>2</sub> -AC-1               | RuO <sub>2</sub> + AC                   | $\text{H}_2\text{O}$ 중의 1 M<br>NaCl        | 365, 신규한 방법                  | 16.6                                 | 37.9                                | 26.8                               |
| RuO <sub>2</sub> -AC-c               | RuO <sub>2</sub> + AC                   | $\text{H}_2\text{O}$ 중의 1 M<br>NaCl        | 160, 종래의 방법                  | 7.2                                  | 11.6                                | 7.7                                |
| NiO-RGO-1                            | NiO + 활성화된 GO                           | $\text{H}_2\text{O}$ 중의 1 M<br>LiOH        | 555, 신규한 방법                  | 26.7                                 | 44.5                                | 35.8                               |
| NiO-RGO-c                            | NiO + 활성화된 GO                           | $\text{H}_2\text{O}$ 중의 1 M<br>LiOH        | 160, 종래의 방법                  | 4.6                                  | 9.2                                 | 7.3                                |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -NGn-1 | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 질소화 그래핀 | THF + N(Et) <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>   | 629, 신규한 방법                  | 27.5                                 | 41.6                                | 35.6                               |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -NGn-c | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 질소화 그래핀 | THF + N(Et) <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>   | 175, 종래의 방법                  | 5.6                                  | 7.2                                 | 5.6                                |
| MnO <sub>2</sub> -RGO-1              | MnO <sub>2</sub> + RGO                  | 1.0 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>      | 430, 신규한 방법                  | 17.7                                 | 86                                  | 85                                 |
| MnO <sub>2</sub> -RGO-c              | MnO <sub>2</sub> + RGO                  | 1.0 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>      | 187, 종래의 방법                  | 6.2                                  | 29                                  | 23                                 |
| MoS <sub>2</sub> -1                  | MoS <sub>2</sub> /RGO                   | 아세토니트릴 +N(Et) <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> | 385, 신규한 방법                  | 26.8                                 | 43.4                                | 36.4                               |
| MoS <sub>2</sub> -c                  | MoS <sub>2</sub> /RGO                   | 아세토니트릴 N(Et) <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>  | 155, 종래의 방법                  | 8.8                                  | 13.2                                | 9.6                                |
| Ti <sub>2</sub> CT <sub>x</sub> -1   | Ti <sub>2</sub> C(OH) <sub>2</sub> / GO | $\text{H}_2\text{O}$ 중의 1 M<br>LiOH        | 334, 신규한 방법                  | 15.7                                 | 15.9                                | 12.9                               |
| Ti <sub>2</sub> CT <sub>x</sub> -c   | Ti <sub>2</sub> C(OH) <sub>2</sub> / GO | $\text{H}_2\text{O}$ 중의 1 M<br>LiOH        | 167, 종래의 방법                  | 4.5                                  | 6.7                                 | 4.2                                |
| CNT-1                                | MWCNT                                   | EMI-TFSI                                   | 275                          | 12.7                                 | 25.8                                | 16.7                               |
| CNT-c                                | MWCNT                                   | EMI-TFSI                                   | 95                           | 2.3                                  | 6.2                                 | 3.2                                |

[0224]

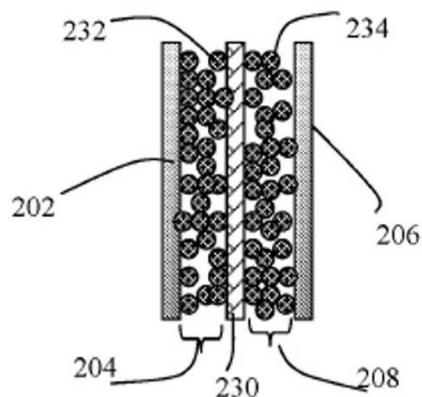
이들 데이터는, 질량 부하량, 전극 두께, 중량 에너지 밀도, 및 체적 에너지 밀도가 극적으로 향상된다는 측면에서, 수퍼커패시터 셀을 제조하기 위한 본 발명의 방법의 놀라운 우월성을 추가로 입증한다. 본 발명의 수퍼커패시터는 전기화학적 특성이 종래의 수퍼커패시터보다 지속적으로 훨씬 더 우수하다. 그 차이는 놀라울 정도로 극적이다.

[0225]

결론적으로, (이전에 달성될 수 없었던) 예상외로 두꺼운 전극, (이전에 달성될 수 없었던) 큰 활물질 질량 부하량, (이전에 달성될 수 없었던) 뛰어난 중량 에너지 밀도, 및 전례없는 높은 체적 에너지 밀도를 갖는 신규하고 새로운 종류의 수퍼커패시터가 성공적으로 개발되었다. 또한, 활물질-전해질 혼합물 층을 발포 집전체 층과 교대로 중첩하는 본 발명의 방법은 그래핀 시트-기반 수퍼커패시터에 관한 오랫동안 계속된 문제(즉, 두꺼운 전극 제조 불가, 그래핀 시트 재중첩 방지의 어려움, 낮은 텁 밀도, 및 낮은 체적 에너지 밀도)를 극복한다.

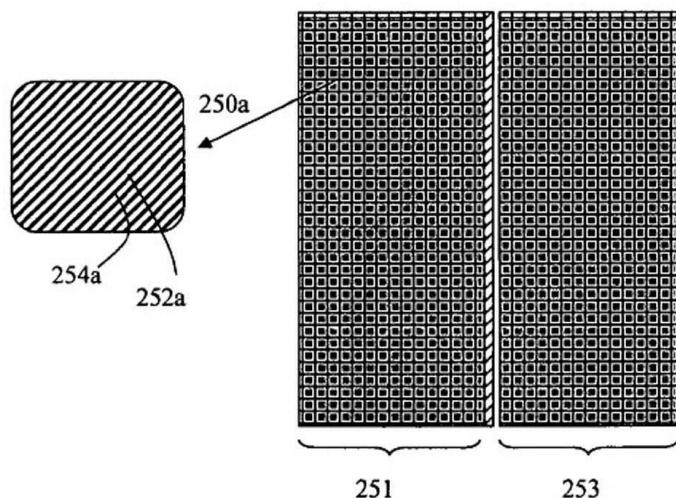
도면

도면 1a

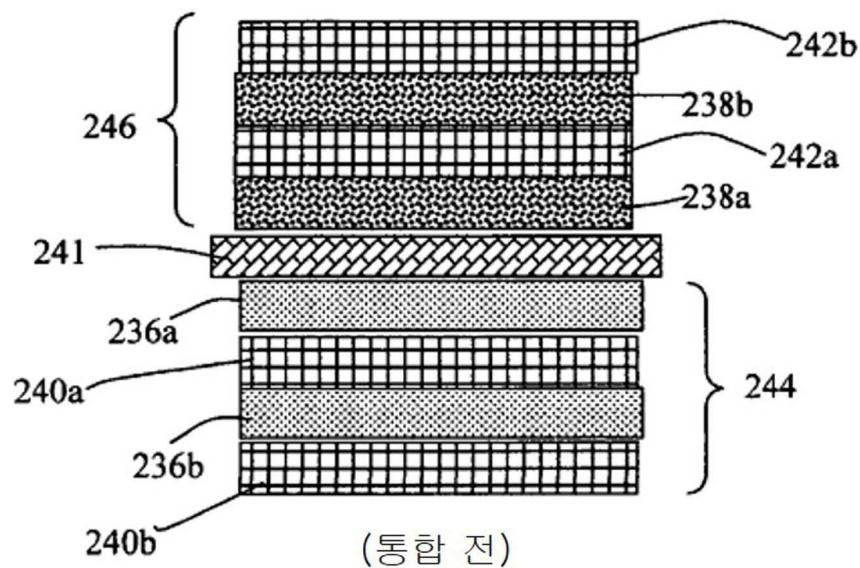


선행 기술

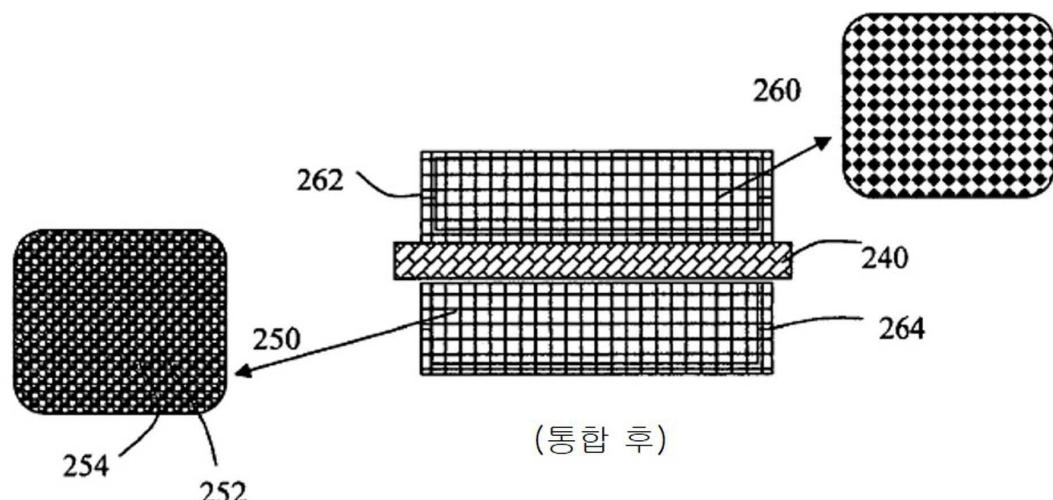
도면 1b



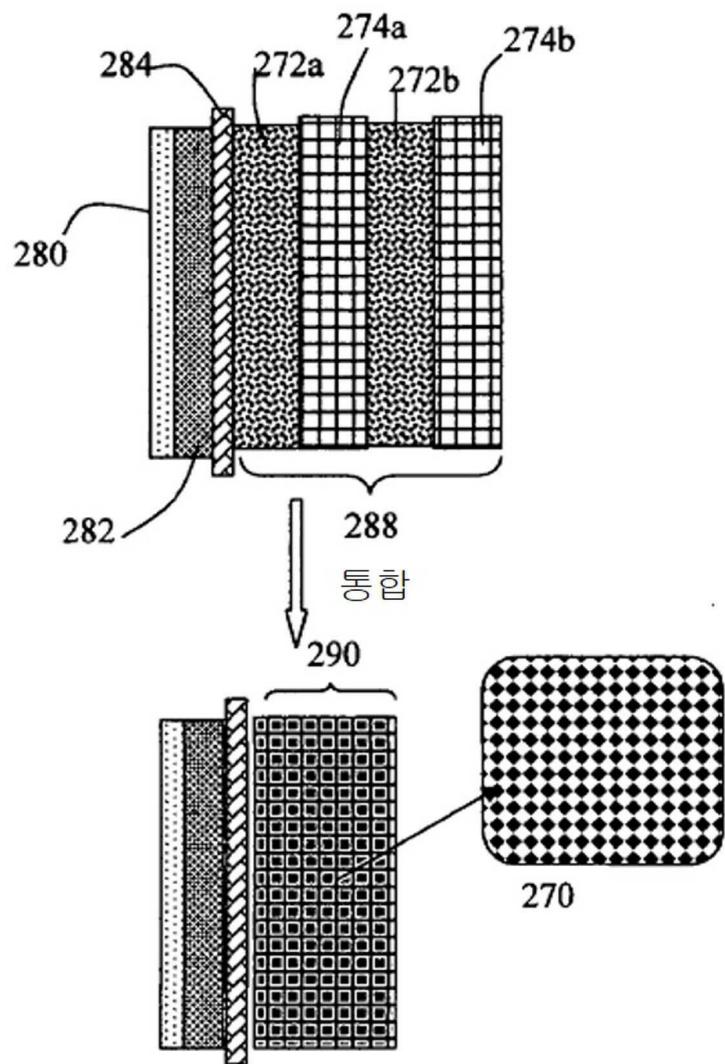
도면 1c



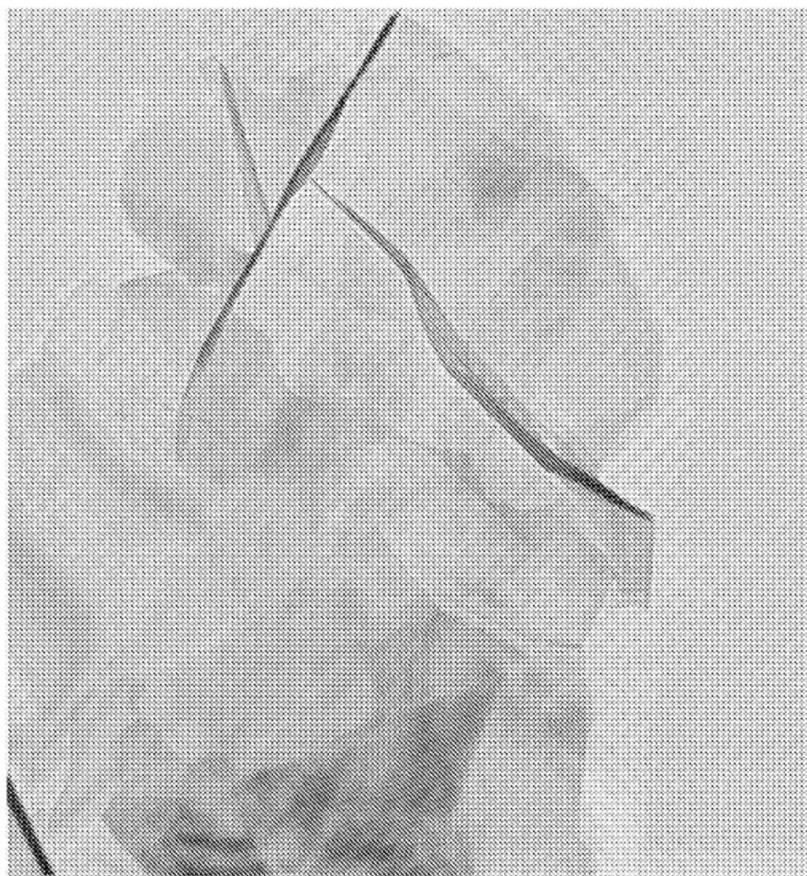
도면 1d



도면 1e

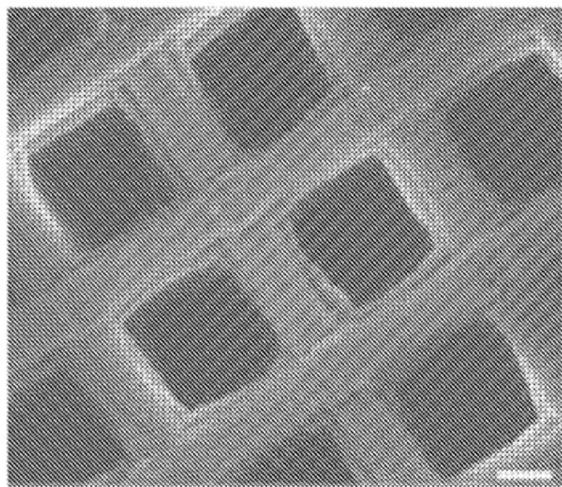


도면2

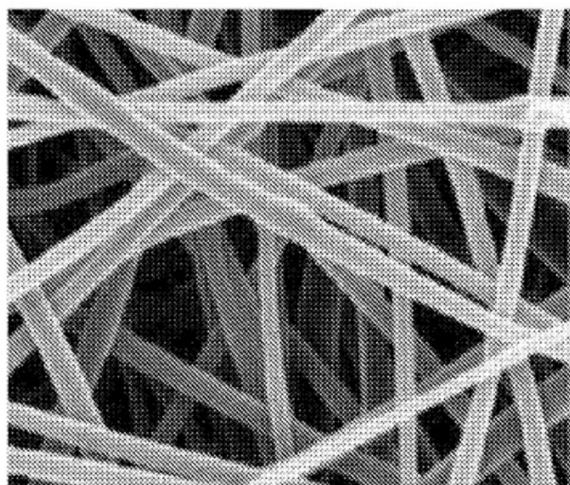


----- 측척 = 500 nm

도면3a

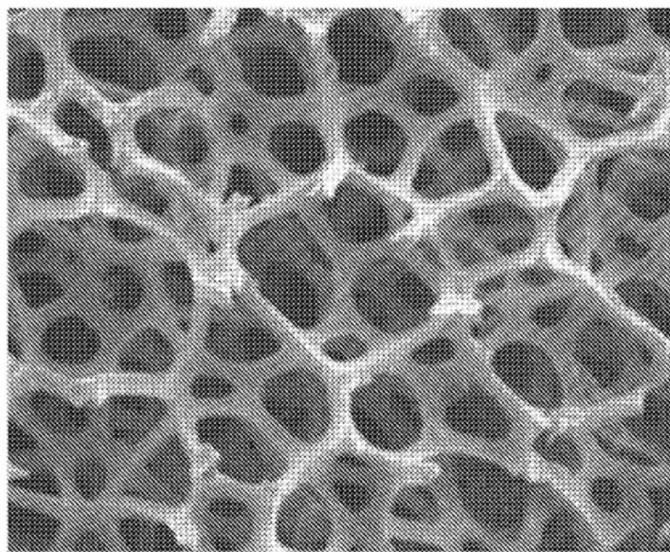


금속 그리드; 측척 = 200  $\mu\text{m}$

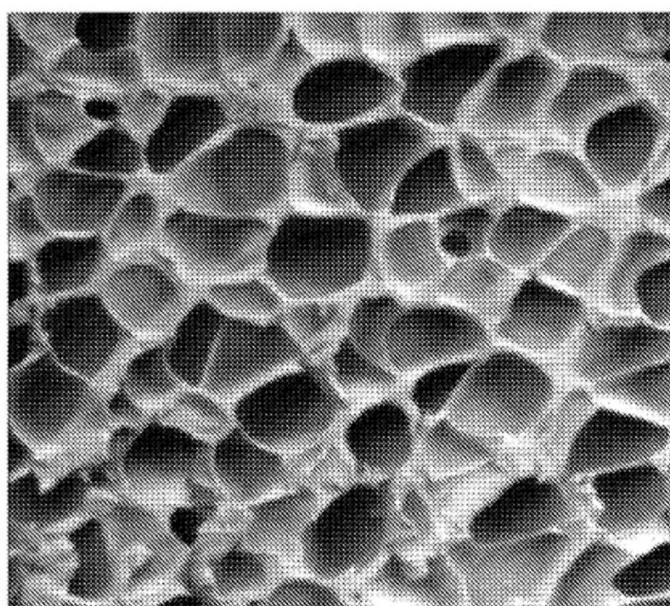


탄소 나노섬유 매트; 섬유 직경 = 150 nm

도면3b

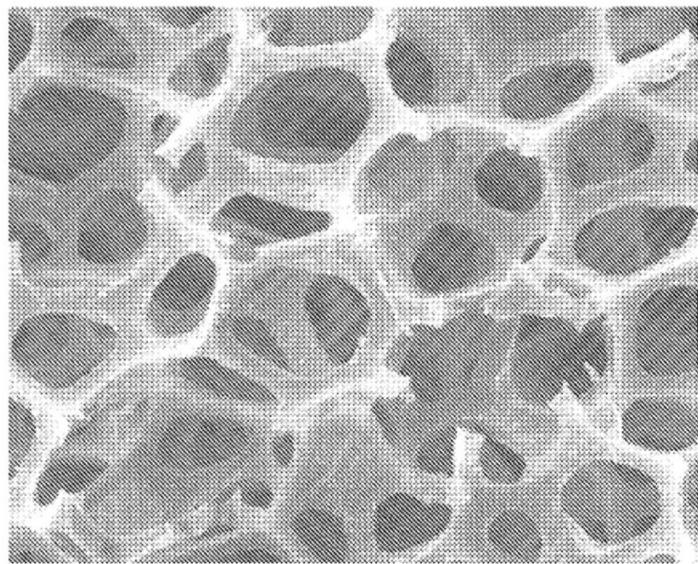


그래핀 발포체; 100 μm

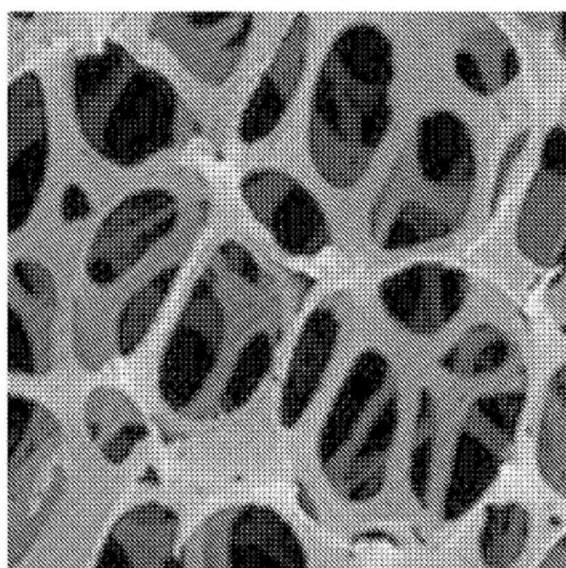


탄소 발포체

도면3c

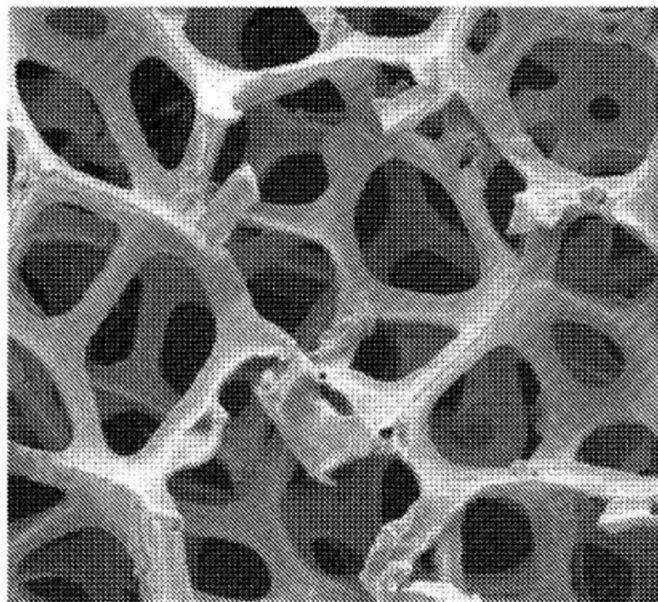


흑연 발포체

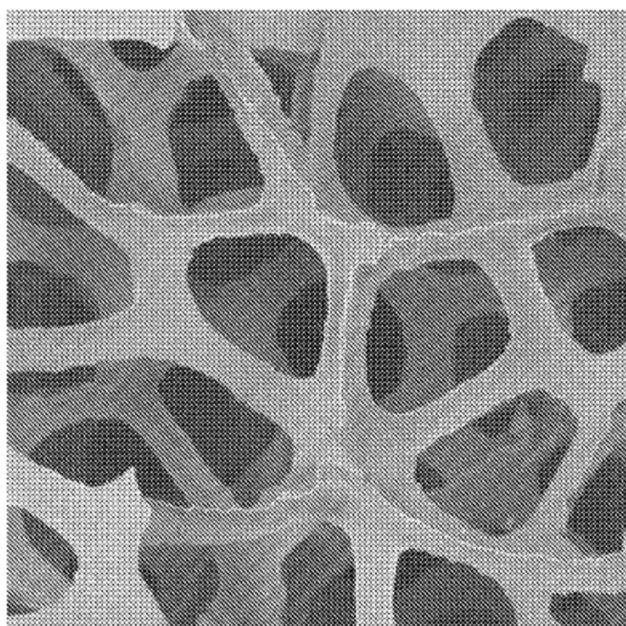


Ni 발포체

도면3d

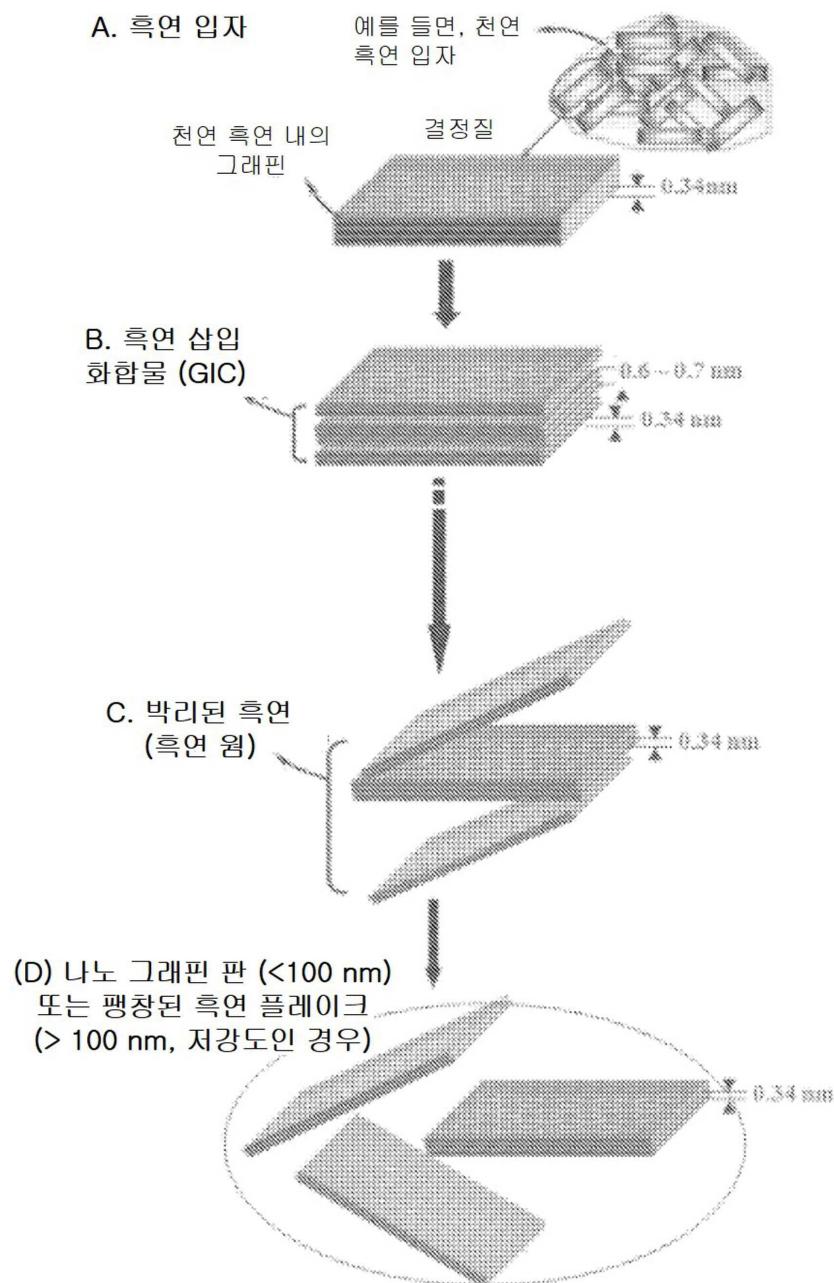


Cu 발포체

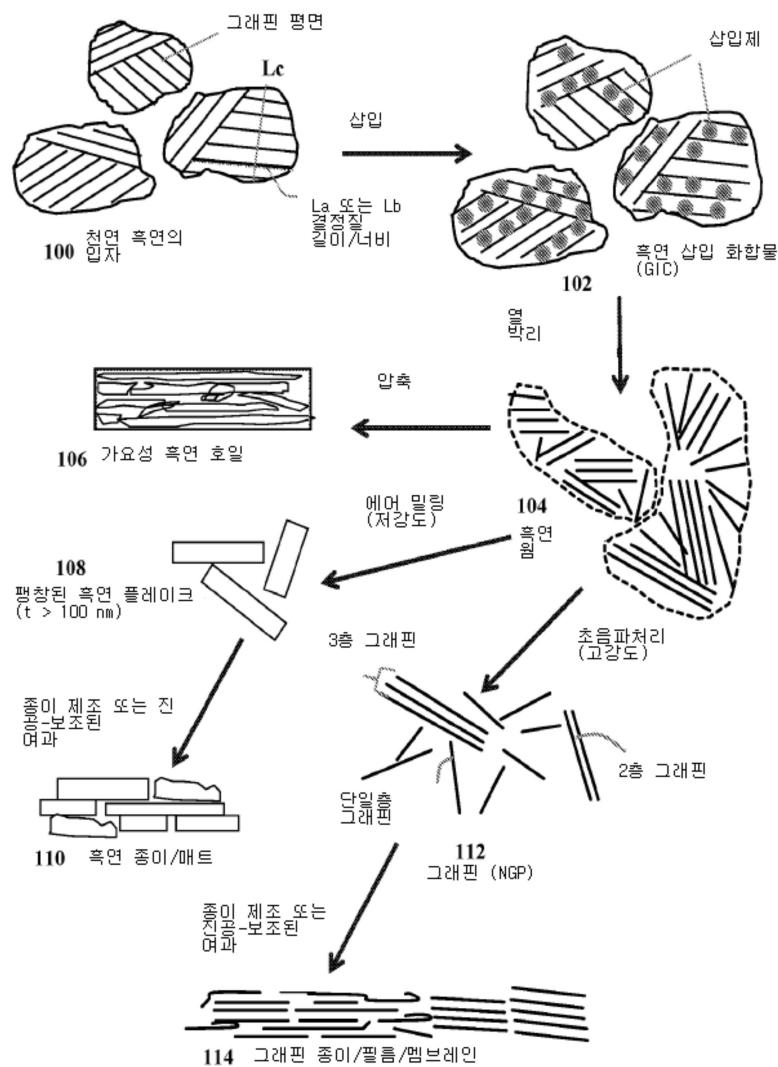


스테인리스 스틸 발포체

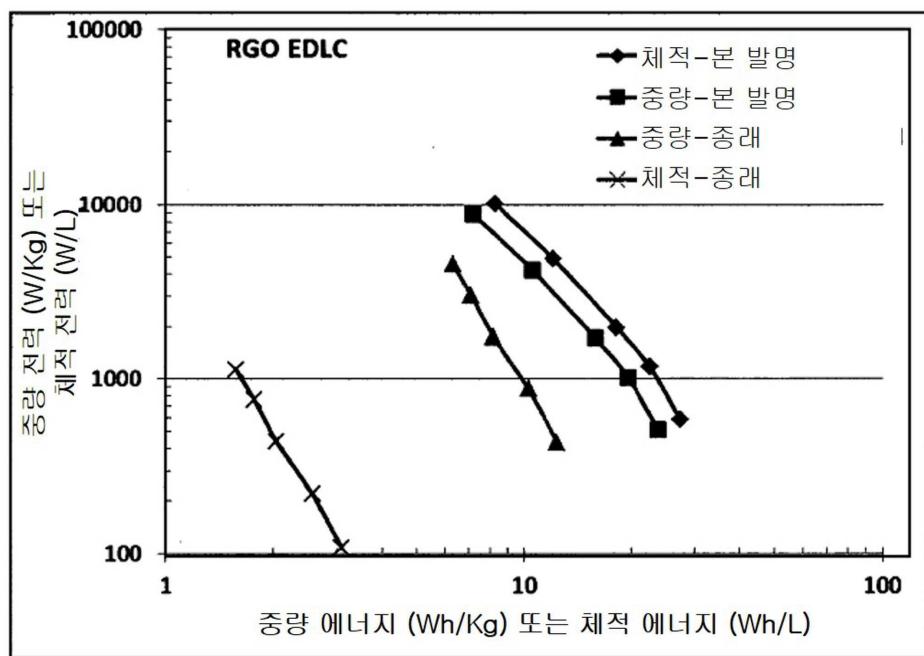
## 도면4a



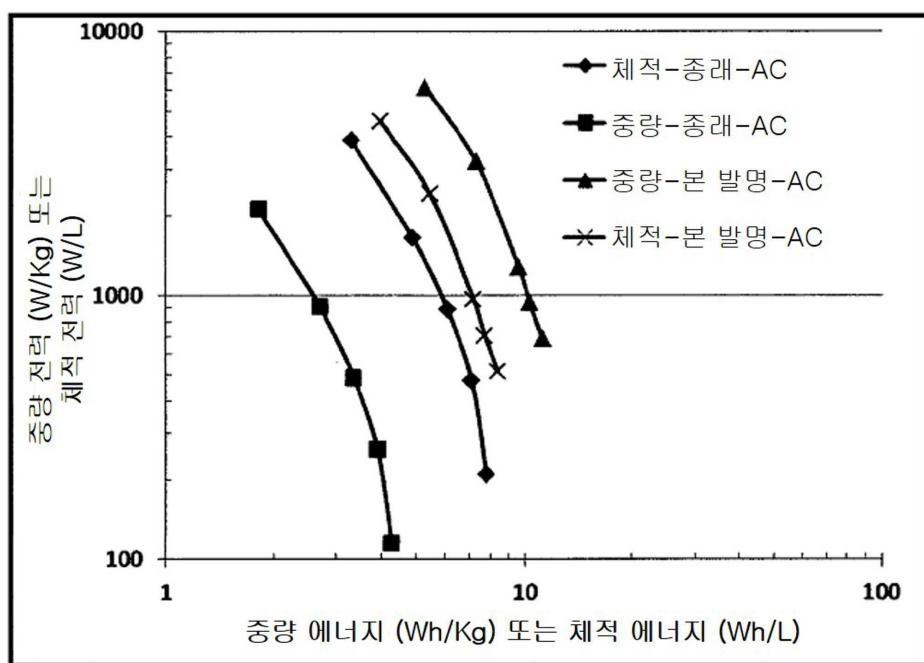
## 도면4b



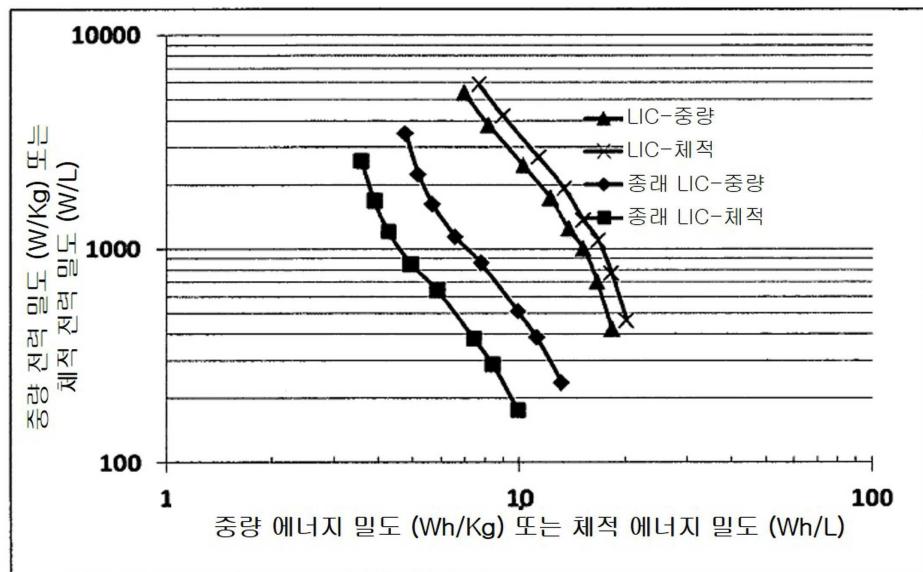
도면5



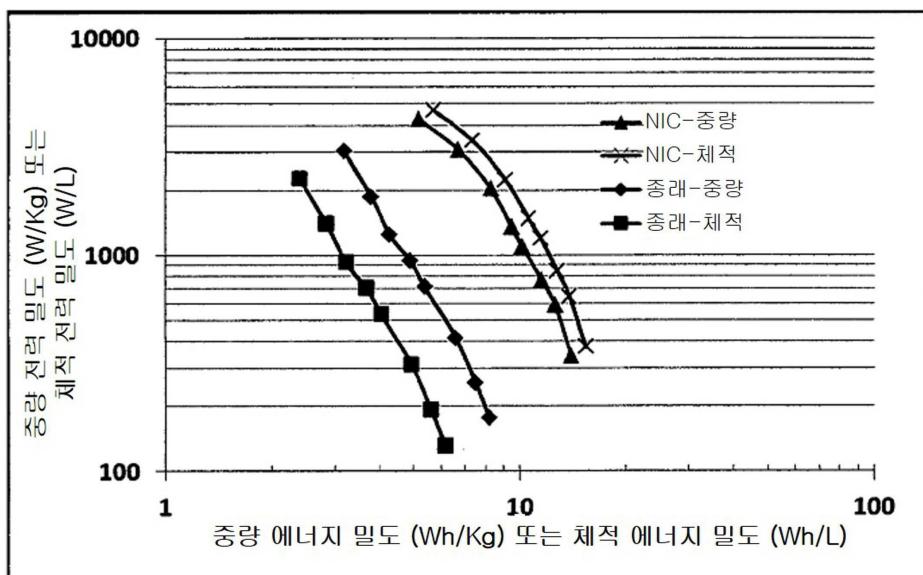
도면6



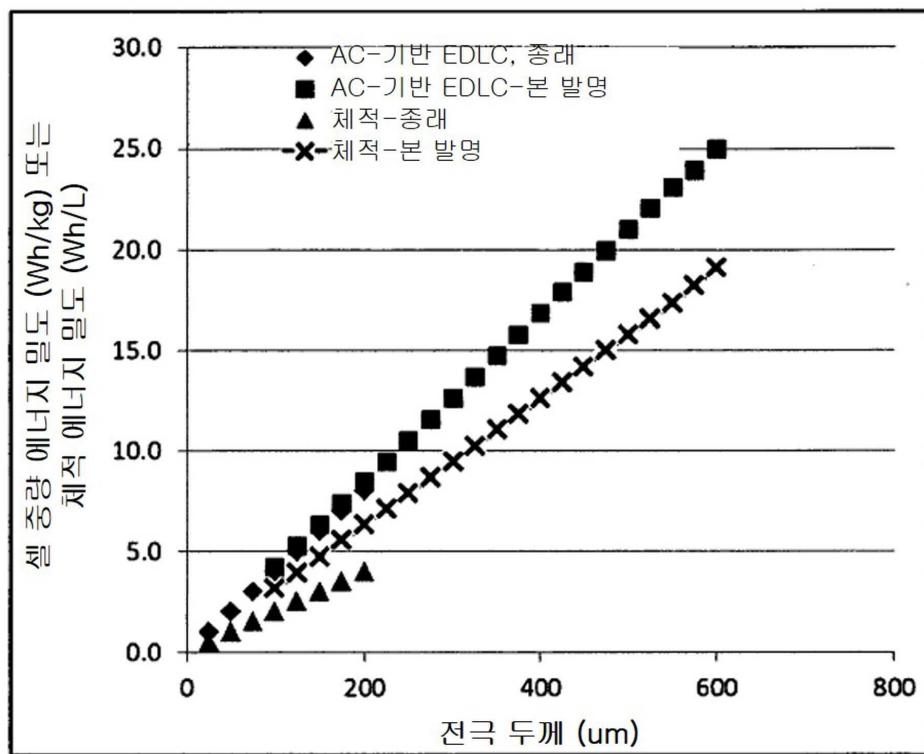
도면7a



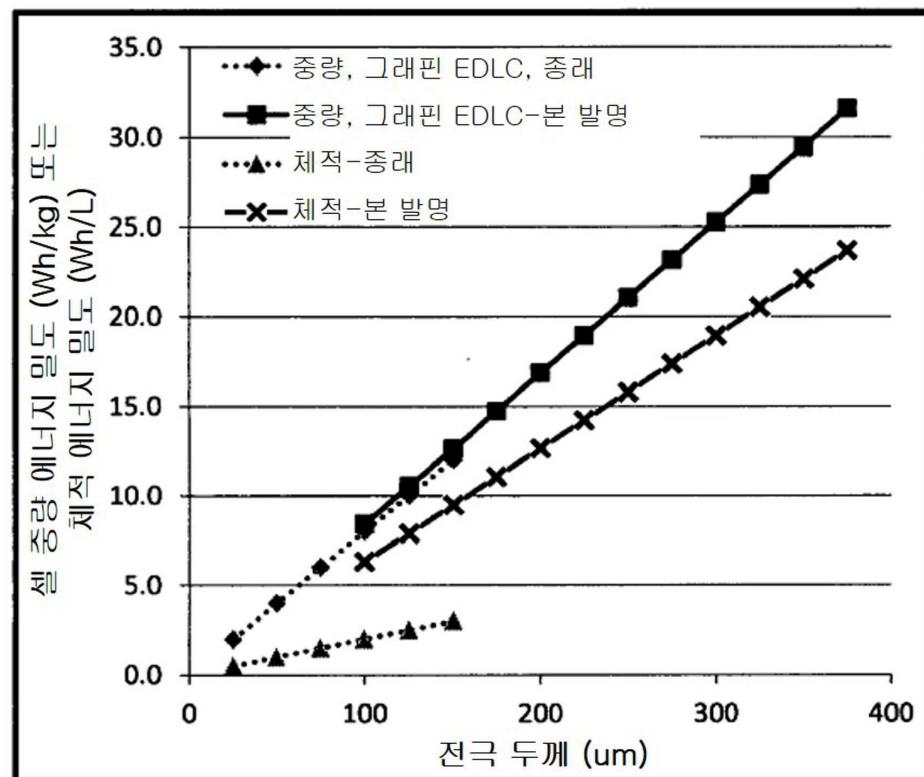
도면7b



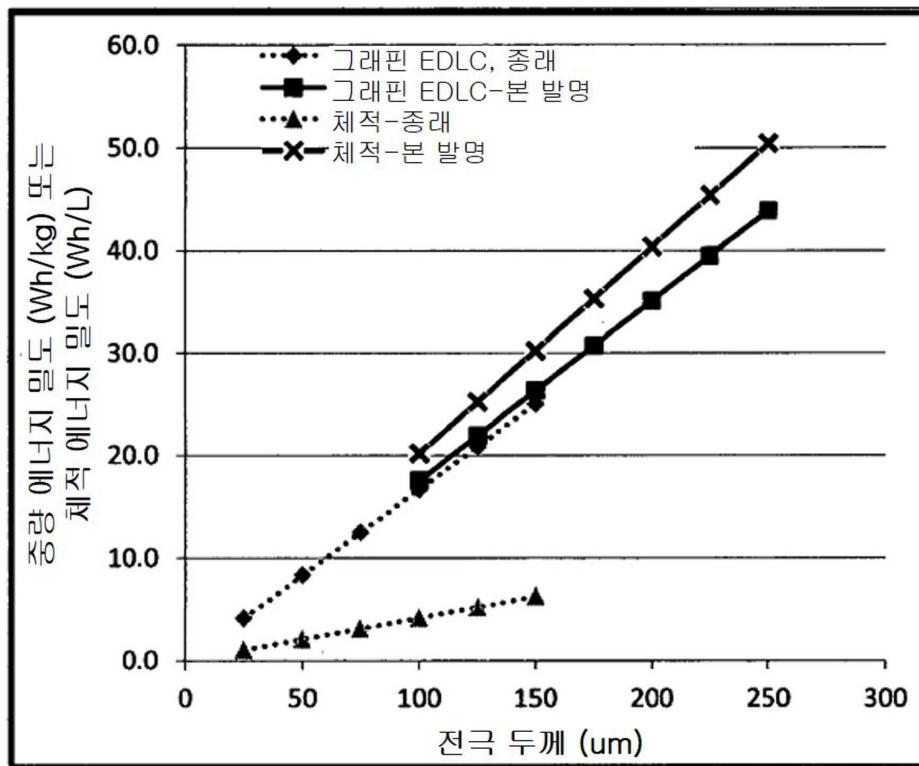
도면8



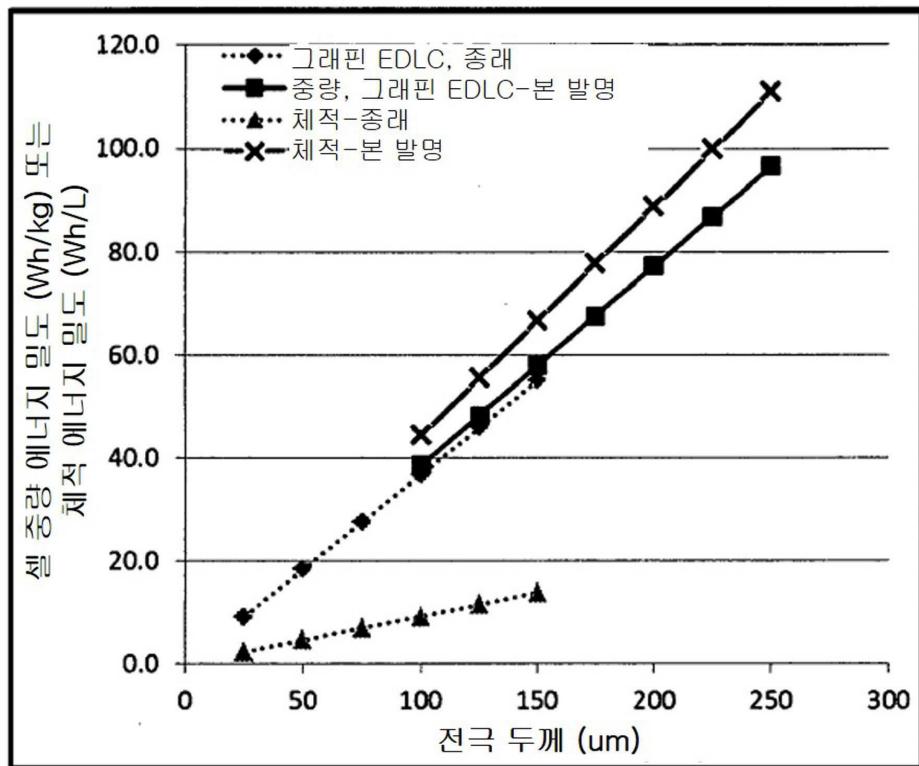
도면9



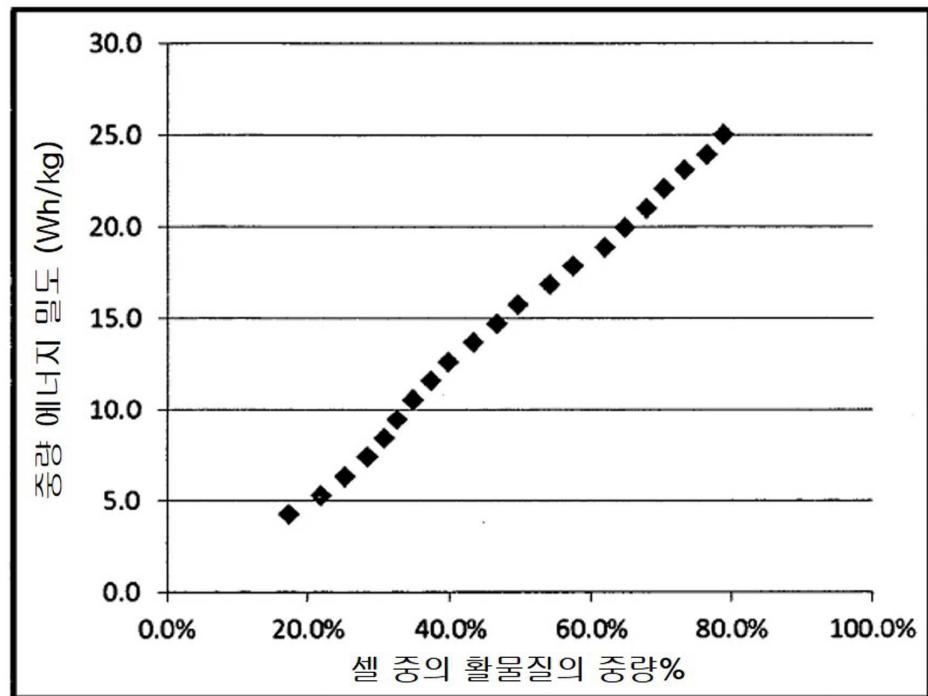
도면10



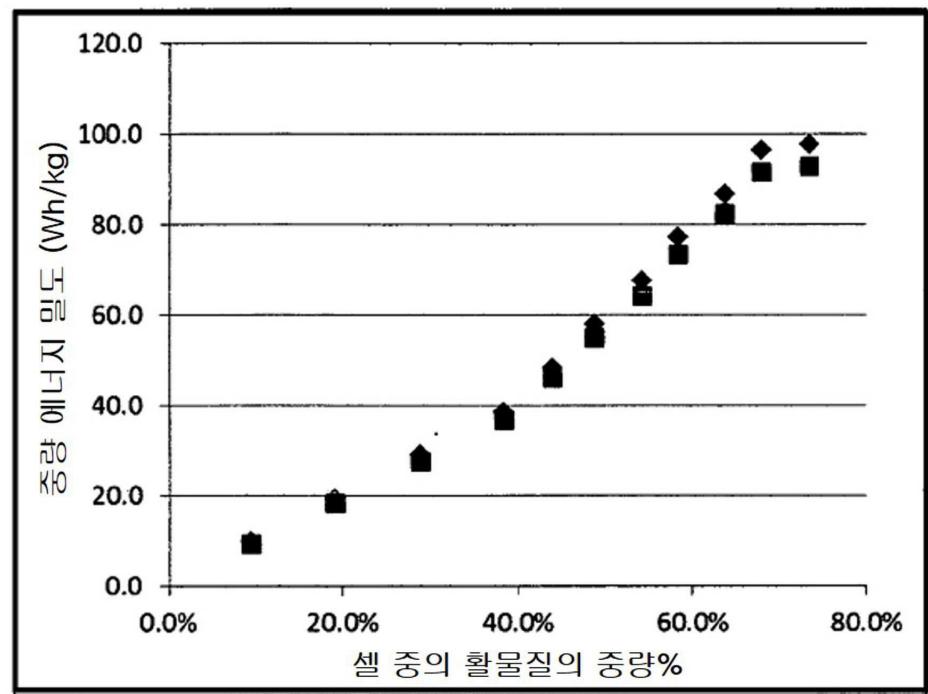
도면11



도면12



도면13



도면14

