



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년12월08일
(11) 등록번호 10-1807232
(24) 등록일자 2017년12월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/40 (2013.01) H01G 11/36 (2013.01)
H01G 11/52 (2013.01) H01G 11/58 (2013.01)
H01G 11/84 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/40 (2013.01)
H01G 11/36 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0091164

(22) 출원일자 2016년07월19일

심사청구일자 2016년07월19일

(56) 선행기술조사문헌

KR101562477 B1

(73) 특허권자

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

박형욱

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술대학교

비플랍 데카

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술대학교

(74) 대리인

특허법인지원

전체 청구항 수 : 총 15 항

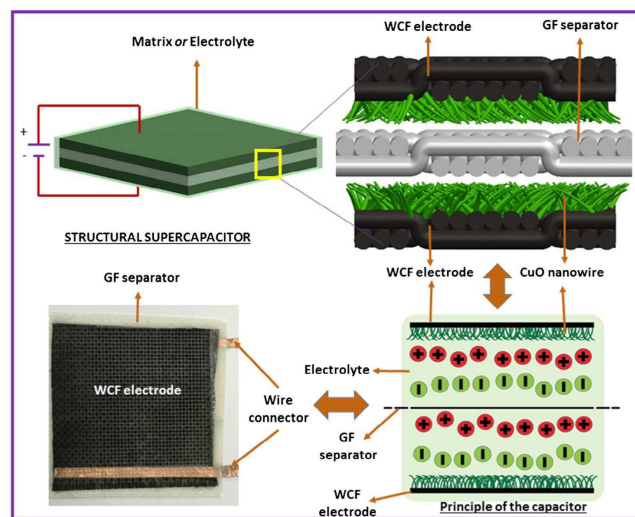
심사관 : 황승희

(54) 발명의 명칭 슈퍼 커패시터 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 슈퍼 커패시터 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 우븐 카본 파이버(Woven Carbon Fiber, WCF)를 포함하는 복수의 전극들, 전극들 사이에 위치하며 전자 절연체인 분리막 및 전극들과 분리막 사이에 각각 위치하는 폴리머 전해질을 포함하며, 복수의 전극들은 우븐 카본 파이버 표면에 산화구리 나노와이어가 형성된 것을 특징으로 한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터 및 그 제조방법에 의하면, 기계적 특성 및 비정전용량이 향상된 슈퍼 커패시터를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/52 (2013.01)

H01G 11/58 (2013.01)

H01G 11/84 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

우븐 카본 파이버(Woven Carbon Fiber, WCF)를 포함하는 복수의 전극들;
상기 전극들 사이에 위치하며 전자 절연체인 분리막; 및
상기 전극들과 상기 분리막 사이에 각각 위치하는 폴리머 전해질을 포함하며,
상기 전극들은 상기 우븐 카본 파이버 표면에 산화구리 나노와이어가 형성된 것을 특징으로 하는,
슈퍼 커패시터.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 전극들 각각은,
전도성 에폭시 접착제를 이용하여 구리 와이어와 전기적으로 연결된,
슈퍼 커패시터.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 분리막은,
우븐 유리 섬유(woven glass fiber)로 이루어지는,
슈퍼 커패시터.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 유리 섬유는 평직(plane weave) 형태이고,
상기 유리 섬유의 두께는 0.2mm 이하이며, 상기 유리 섬유의 중량은 200g/m^2 이하인,
슈퍼 커패시터.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 폴리머 전해질은,
폴리에스테르 레진과 이온성 액체를 포함하는,
슈퍼 커패시터.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 폴리머 전해질은,
리튬 염을 더 포함하는,
슈퍼 커패시터.

청구항 7

제5항에 있어서,
상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 테트라플루오로붕소산염(EMIMBF₄)인,
슈퍼 커패시터.

청구항 8

제6항에 있어서,
상기 리튬 염은 리튬 트리플루오메탄에술포네이트(LiTf)인,
슈퍼 커패시터.

청구항 9

우븐 카본 파이버를 포함하는 복수의 전극들 상에 산화구리 나노와이어를 성장시키는 단계;
상기 전극들 사이에 분리막을 위치시키는 단계; 및
상기 전극들과 상기 분리막 사이에 진공성형 공정(VARTM)을 이용하여 레진을 주입하여 폴리머 전해질을 제조하는 단계;를 포함하는,
슈퍼 커패시터의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,
상기 성장시키는 단계는,
구리 질산염 사수화물(copper nitrate tetrahydrate)과 헥사메틸렌 테트라민(C₆H₁₂N₄, HMTA)을 1 : 1 몰비율로 혼합하여 성장용액을 제조하는 단계; 및
상기 성장용액에 상기 복수의 전극들을 침지시켜, 가열 오븐에서 수열합성하는 단계;를 포함하는,
슈퍼 커패시터의 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,
상기 제조하는 단계는,
상기 주입된 레진에 가교제를 혼합하여 매트릭스를 제조하는 단계를 포함하며,
상기 가교제는 메틸 에틸 케톤 페록사이드를 포함하는,
슈퍼 커패시터의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 매트릭스를 제조하는 단계는,
상기 레진에 이온성 액체를 추가로 혼합하는 단계를 포함하는,
슈퍼 커패시터의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 매트릭스를 제조하는 단계는,
상기 레진에 리튬 염을 추가로 혼합하는 단계를 포함하는,
슈퍼 커패시터의 제조 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,
상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 테트라플루오로붕소산염(EMIMBF₄)인,
슈퍼 커패시터의 제조 방법.

청구항 15

제13항에 있어서,
상기 리튬 염은 리튬 트리플루오메탄에술포네이트(LiTf)인,
슈퍼 커패시터의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 슈퍼 커패시터(super capacitor) 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 산화구리 나노와이어가 성장된 우븐 카본 파이버(Woven Carbon Fiber ; WCF) 전극과 폴리머 레진, 리튬 염 및 이온성 액체로 구성되는 폴리머 전해질을 포함하는 슈퍼 커패시터 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 슈퍼 커패시터는 기존 커패시터 역할을 하면서 에너지를 저장할 수 있는 에너지저장 동력원(power source) 기기이다.

[0003] 종래의 상기 커패시터는 각 전극 집전체 상에 각 전극재료를 도포하여 제조된 양극과 음극이 분리막을 사이에 두고 결합되어 있으며, 상기 양극, 분리막, 음극으로 구조된 커패시터를 다양한 가스켓에 수납한 다음, 여기에 전해액을 주입시켜 최종 커패시터를 제조하게 된다.

[0004] 최근 카본 파이버 전극을 이용하여 다기능적인 구조 커패시터가 개발되고 있고, 특히 카본 나노튜브 및 모놀리식 카본 에어로겔로 사이징된 우븐 카본 파이버를 이용한 슈퍼 커패시터가 제조되고 있다.

[0005] 그러나 상기 슈퍼 커패시터 제조에 사용되는 폴리머 전해질로 인해 전기화학적 성능이 낮은 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 슈퍼 커패시터의 전극 표면적을 증대시킴으로써 활성 영역(active area)을 증가시켜 기존의 슈퍼 커패시터보다 효율이 향상된 슈퍼 커패시터 및 그 제조 방법을 제공한다.

[0007] 또한, 기존의 폴리머 전해질에 비해 충분한 이온 전도성과 향상된 기계적 강도를 갖는 슈퍼 커패시터 및 그 제조 방법을 제공한다.

[0008] 또한, 시간 및 비용 방면에서 효율적으로 슈퍼 커패시터를 제조할 수 있는 슈퍼 커패시터 및 그 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터는 우븐 카본 파이버(Woven Carbon Fiber, WCF)를 포함하는 복수의 전극들, 전극들 사이에 위치하며 전자 절연체인 분리막 및 전극들과 분리막 사이에 각각 위치하는 폴리머 전해

질을 포함하며, 전극들은 우븐 카본 파이버 표면에 산화구리 나노와이어가 형성된 것을 특징으로 한다.

- [0010] 전극들 각각은 전도성 에폭시 접착제를 이용하여 구리 와이어와 전기적으로 연결될 수 있다.
- [0011] 분리막은 우븐 유리 섬유(woven glass fiber)로 이루어질 수 있다.
- [0012] 유리섬유는 평직(plane weave) 형태이고, 유리섬유의 두께는 0.2mm 이하이며, 유리 섬유의 중량은 200g/m^2 이하일 수 있다.
- [0013] 폴리머 전해질은 폴리에스테르 레진과 이온성 액체를 포함할 수 있다.
- [0014] 폴리머 전해질은 리튬 염을 더 포함할 수 있다.
- [0015] 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 테트라플루오로보소산염(EMIMBF₄)일 수 있다.
- [0016] 리튬 염은 리튬 트리플루오메탄에술포네이트(LiTf)일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 제조 방법은 우븐 카본 파이버를 포함하는 복수의 전극들 상에 산화구리 나노와이어를 성장시키는 단계, 전극들 사이에 분리막을 위치시키는 단계 및 전극들과 분리막 사이에 진공성형 공정(VARTM)을 이용하여 레진을 주입하여 폴리머 전해질을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0018] 성장시키는 단계는 구리 질산염 사수화물(copper nitrate tetrahydrate)과 헥사메틸렌 테트라민(C₆H₁₂N₄, HMTA)을 1 : 1 몰비율로 혼합하여 성장용액을 제조하는 단계 및 성장용액에 상기 복수의 전극들을 침지시켜, 가열 오븐에서 수열합성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0019] 제조하는 단계는 주입된 레진에 가교제를 혼합하여 매트릭스를 제조하는 단계를 포함하며, 가교제는 메틸 에틸 케톤 페록사이드를 포함할 수 있다.
- [0020] 매트릭스를 제조하는 단계는 레진에 이온성 액체를 추가로 혼합하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0021] 매트릭스를 제조하는 단계는 레진에 리튬 염을 추가로 혼합하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0022] 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 테트라플루오로보소산염(EMIMBF₄)일 수 있다.
- [0023] 리튬 염은 리튬 트리플루오메탄에술포네이트(LiTf)일 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 실시예에 의하면, 우븐 카본 파이버에 산화구리 나노와이어를 성장시킴으로써 넓은 활성 영역을 갖는 전극을 구성하여 보다 활발한 전극반응을 유도할 수 있다.
- [0025] 또한, 불포화 폴리에스테르 레진에 이온성 액체를 첨가함으로써, 슈퍼 커패시터의 등가직렬저항 및 분극저항이 감소되고 에너지 밀도 및 파워 밀도가 향상되어 비정전용량이 증가될 수 있다.
- [0026] 이에 더하여, 리튬 염을 더 포함함으로써 슈퍼 커패시터의 등가직렬저항 및 분극저항이 더욱 감소되고 에너지 밀도 및 파워 밀도가 더욱 향상되어 비정전용량이 더욱 증가될 수 있다.
- [0027] 또한, 진공성형 공정을 이용하여 안정적이고, 짧은 시간 내에 제조할 수 있는 슈퍼 커패시터 및 그 제조 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 WCF 기반의 구조 커패시터 및 그 구성들을 간략히 도시한 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 제조 방법 순서도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터 제조 방법 순서도이다.
- 도 4는 본 실시예에 따른 전극의 SEM 이미지이다.
- 도 4를 참조하면,
- (A) WCF

(B) NaOH로 에칭된 WCF

(C) CuO가 성장된 WCF

(D) PES/IL/LiS 매트릭스의 나노구조

SEM 이미지이다.

도 5은 본 실시예에 따른 슈퍼 커패시터를 스캔 속도에 따라 측정한 순환전압전류 곡선을 도시한 도면이다.

도 5을 참조하면,

(A) 우븐 카본 파이버와 폴리에스테르 복합체를 기반으로한 우븐 카본 파이버를 스캔 속도 10mV/s로 측정한 순환전압전류 곡선

(B) CuO-SCF/IL/LiS/PES 복합체 슈퍼 커패시터를 각기 다른 스캔 속도로 측정한 순환전압전류 곡선

결과이다.

도 6는 본 실시예에 따른 슈퍼 커패시터를 스캔 속도에 따라 측정한 비정전용량 곡선을 도시한 도면이다.

도 6을 참조하면,

(A) 우븐 카본 파이버 복합체 샘플을 10mV/s의 스캔 속도로 측정한 비정전용량

(B) CuO-WCF/GF/IL/LiS/PES로 구성된 슈퍼 커패시터를 각기 다른 스캔 속도로 측정한 비정전용량

결과이다.

도 7은 본 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 인장 강도와 전단 응력변형곡선을 도시한 도면이다.

도 7을 참조하면,

(A) 인장강도 곡선

(B) 전단 응력변형곡선

결과이다.

도 8은 본 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 비정전용량과 전단 계수를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼 커패시터 및 그 제조 방법에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

[0030] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0031] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0032] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의

미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

- [0034] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 WCF 기반의 구조 커패시터 및 그 구성들을 간략히 도시한 도면이다.
- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터는 우븐 카본 파이버를 포함하는 전극들, 전극들 사이에 위치하며 전자 절연체인 분리막 및 전극들과 분리막 사이에 위치하는 폴리머 전해질을 포함할 수 있다.
- [0036] 우븐 카본 파이버는 탄소 섬유를 직조한 것이다. 전극들의 우븐 카본 파이버 표면에는 산화구리 나노와이어가 형성되어 있다. 산화구리 나노와이어를 우븐 카본 파이버 상에 성장시켜 제조된 전극을 이용한 슈퍼 커패시터는 기존의 우븐 카본 파이버로만 이루어진 전극을 갖는 슈퍼 커패시터보다 활성 영역을 더 넓힐 수 있어 폴리머 전해질과의 반응을 촉진시킬 수 있다.
- [0037] 더불어, 나노와이어 소재로 산화구리를 이용함으로써 충분한 자원을 확보할 수 있고, 수열합성법을 통해 산화구리 나노와이어를 성장시킬 수 있어 친환경적인 방법으로 화학적으로 안정하고, 경제적인 전극 제조가 가능하다.
- [0038] 또한, 산화구리는 넓은 표면적을 갖고 있어, 커패시터의 커패시턴스를 높일 수 있기 때문에, 이러한 슈퍼커패시터가 적용될 수 있는 전기화학 애플리케이션 범위는 매우 넓다.
- [0039] 이러한 산화구리 나노와이어는 구리 질산염 사수화물(copper nitrate tetrahydrate) 및 헥사메틸렌 테트라민($C_6H_{12}N_4$, HMTA)으로 이루어질 수 있다.
- [0040] 폴리머 전해질은 폴리에스테르 레진과 이온성 액체로 이루어질 수 있다. 기존의 폴리에스테르 레진만 이용하는 폴리머 전해질 보다 이온성 액체를 추가함에 따라 매트릭스 내에 이온이 용이하게 이동할 수 있는 채널이 형성되고, 에너지 밀도 및 파워 밀도가 향상되어 비정전용량이 증가되는 효과를 얻을 수 있다.
- [0041] 이에 더하여, 폴리머 전해질은 리튬 염을 더 포함할 수 있다. 리튬 염을 포함한 폴리머 전해질을 이용하는 경우, 이온성 액체만 첨가된 전해질 보다 에너지 밀도 및 파워 밀도가 더욱 향상되어 비정전용량이 증가하는 효과를 얻을 수 있다.
- [0042] 보다 구체적으로, 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 트라플루오로붕소산염(EMIMBF₄)이고, 리튬 염은 리튬 트리플루오로메탄에술포네이트(LiTf)일 수 있다. 그러나, 이러한 이온성 액체의 종류 및 리튬 염의 종류는 본 개시내용의 일 실시예를 예시한 것으로 이에 한정되지 않는다. 더불어, 알려진 다른 이온성 액체 및 금속 염으로 대체될 수 있다.
- [0043] 분리막은 두께 0.2mm 이하 및 무게 200g/m² 이하의 평직 형태인 유리섬유로 이루어질 수 있고, 전극 사이에 위치하여 전기적 단락 방지 및 이온의 이동통로 역할을 할 수 있다.
- [0045] **실시예**
- [0046] **전극 제조 방법**
- [0047] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 제조 방법 순서도이다.
- [0048] 도 2를 참조하면, 60mM의 성장용액 제조를 위해 헥사메틸렌 테트라민과 구리 질산염 사수화물은 1 : 1 분자량으로 혼합되고, 각각 60mM씩 상온에서 10분 동안 증류수에 용해될 수 있다. 제조된 두 용액은 혼합되어 상온에서 30분 동안 교반될 수 있다. 최종적으로 제조된 성장용액의 산도는 6~8 pH로 유지된다.
- [0049] 우븐 카본 파이버 전극은 제조된 성장용액에 침지되어 스테인리스 스틸 오토클레이브에 담겨 가열 오븐에서 상압 및 100℃에서 8시간 동안 수열합성 된다. 수열합성이 끝난 우븐 카본 파이버 전극 샘플은 샘플에 존재하는 반응되지 않은 입자 제거를 위해 증류수로 세척되고 상온에서 건조된다.
- [0050] 산화구리 나노와이어가 수열합성 되는 동안 하기 반응식 1, 반응식 2, 반응식 3 또는 반응식 4 중 하나 이상의 반응이 일어날 수 있다.
- [0051] [반응식 1]
- [0052] $C_6H_{12}N_4 + 6H_2O \leftrightarrow 6HCHO + 4NH_3$
- [0053] [반응식 2]

[0054] $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

[0055] [반응식 3]

[0056] $2\text{OH}^- + \text{Cu}_2^{+} \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$

[0057] [반응식 4]

[0058] $\text{Cu}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$

[0059] **슈퍼 커패시터 제조 방법**

[0060] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터 제조 방법 순서도이다.

[0061] 도 3을 참조하면, 산화구리 나노와이어가 성장된 우븐 카본 파이버 전극, 유리섬유 분리막 및 폴리머 전해질을 포함하는 슈퍼 커패시터는 진공성형 공정(VARTM)으로 제조될 수 있다.

[0062] 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터는 비표면적이 향상된 두 개의 전극과 전자 절연 물질로 구성된 유리섬유층 분리막이 두 전극 사이에 배열되고, 전극과 분리막 사이에 레진이 주입되어 제조될 수 있다.

[0063] 슈퍼 커패시터 내의 이온은 한 전극에서 다른 전극으로의 이동이 자유롭고, 전극과 전해질 사이의 계면에 전하가 축적되어 커패시터에 에너지가 저장될 수 있다. 이때, 저장되는 에너지는 전극, 이온 크기 및 농도, 산화 환원 반응이 일어나는 동안의 전해질의 안정성과 큰 연관성이 있다.

[0064] 슈퍼 커패시터 제조에 이용되는 전극과 분리막의 각 크기는 $(70 \times 70)\text{cm}^2$ 일 수 있고, 우븐 카본 파이버 전극에 전도성 에폭시 접착제를 이용하여 두 개의 구리 와이어를 부착한다. 부착된 구리 와이어를 통해 전달 매체는 레진 이동 매체에 의해 즉시 각 층으로 이동될 수 있다.

[0065] 내압식 플라스틱 필름은 접착성 테이프로 부착될 수 있다.

[0066] 챔버에 설치된 주입구와 배출구를 통해 챔버 내부를 진공 분위기(atmosphere)로 형성하고 챔버 안으로 레진이 주입될 수 있게 한다. 배출구는 챔버 내부의 압력을 약 60kPa로 형성할 수 있는 진공 펌프와 연결될 수 있고, 챔버 내부의 압력을 감소시킴으로써 레진을 챔버 안으로 흐를 수 있게 한다.

[0067] 슈퍼 커패시터에서 전해질 역할을 하는 레진은 전극과 분리막 사이에 위치하도록 하고, 48시간 동안 챔버의 주입구를 봉합(sealing)하여 샘플을 경화시킨다. 따라서, 최종적으로 폴리머 전해질은 고체 형태일 수 있다.

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따른 샘플의 조성은 아래의 표 1과 같다.

표 1

No.	Sample	Sample code
1	Woven carbon fiber/Glass fiber/Polyester resin(100%)	WCF/GF/PES
2	NaOH activated-woven carbon fiber/Glass fiber/Polyester resin(100%)	ac-WCF/GF/PES
3	CuO nanowire-woven carbon fiber/Glass fiber/Polyester resin(100%)	CuO-WCF/GF/PES
4	CuO nanowire-woven carbon fiber/Glass fiber/Ionic liquid(20%)/Polyester resin(80%)	CuO-WCF/GF/IL/PES
5	CuO nanowire-woven carbon fiber/Glass fiber/Ionic liquid(20%)/Litium salt(10%)/Polyester resin(70%)	CuO-WCF/GF/IL/LiS/PES

[0071] **실시예 1.**

[0072] 우븐 카본 파이버/유리섬유/폴리에스테르 레진(100%) - WCF/GF/PES

[0073] **실시예 2.**

[0074] NaOH로 에칭(etching)된 우븐 카본 파이버/유리섬유/폴리에스테르 레진(100%) - ac-WCF/GF/PES

[0075] **실시예 3.**

- [0076] 산화구리 나노와이어-우븐 카본 파이버/유리섬유/폴리에스테르 레진(100%) - CuO-WCF/GF/PES
- [0077] **실시예 4.**
- [0078] 산화구리 나노와이어-우븐 카본 파이버/유리섬유/이온성 액체(20%)/폴리에스테르 레진(80%) - CuO-WCF/GF/IL/PES
- [0079] 폴리머 전해질 기반의 이온성 액체 및 폴리에스테르 레진을 제조하기 위해 20%의 EMIMBF₄와 80%의 폴리에스테르 레진을 혼합한다.
- [0080] 혼합물이 균질해지도록 저어주고, 진공보조 챔버 안에 주입되도록 한다.
- [0081] **실시예 5.**
- [0082] 산화구리 나노와이어-우븐 카본 파이버/유리섬유/이온성 액체(20%)/리튬 염(10%)/폴리에스테르 레진(70%) - CuO-WCF/GF/IL/LiS/PES
- [0083] 10%의 리튬 염과 20%의 이온성 액체를 혼합하여 전해질을 제조하고, 염이 이온성 액체에 녹을 때까지 저어준다.
- [0084] 제조된 혼합물에 70%의 폴리에스테르 레진을 첨가하고, 진공성형 챔버 안에 주입되도록 한다.
- [0085] **비교예 1.**
- [0086] **전극의 표면적 및 표면 구조**
- [0087] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.
- [0088] 도 4를 참조하면, NaOH로 에칭된 우븐 카본 파이버의 표면(B)는 우븐 카본 파이버의 표면(A)과 달리 메조포어(mesopore)가 형성되어 전극의 표면적이 증가한 것을 확인할 수 있다.
- [0089] 또한, 우븐 카본 파이버 표면에 산화구리 나노와이어를 성장시킨 전극(C)의 표면적은 더욱 증대되었다. 산화구리 나노와이어는 전기화학적 특성 향상뿐만 아니라, 멀티구조적 매트릭스의 접촉을 증가시킬 수 있다. 따라서 매트릭스에서 빈번하게 발생하는 결함이나 파괴 과정이 억제될 수 있다.
- [0090] 매트릭스에서 연속적으로 폴리에스테르가 풍부한 부분이 이온화 액체 액적들(droplets)에 의해 분리될 수 있다. 분리된 부분에 소정의 구형 매듭을 형성하도록 서로 연결된 양방향 연속의 네트워크들이 존재한다.
- [0091] 즉, 이온성 액체가 첨가된 샘플(D)의 경우, 매트릭스 내부에 메조포어러스(mesoporous) 구조로 인해 채널이 형성될 수 있고, 형성된 채널을 통해 이온의 이동성이 향상될 수 있다. 따라서 슈퍼 커패시터의 정전용량이 매우 효율적으로 향상될 수 있다.
- [0092] WCF 전극의 기공 크기 분포와 비표면적은 Physisorption Analyzer(ASAP2020 Analysis, Micromeritics, Morcross, GA, USA)를 이용하여 Brunauer, Emmett and Teller(BET)방법에 따라 온도 77K 및 퓨어(pure)한 질소 분위기에서 측정되었다.
- [0093] 측정된 결과는 아래의 표 2에 나타내었다.

표 2

Sample	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (nm)
WCF	0.589±0.002	0.0128	86.6
ac-WCF	41.365±0.004	0.849	63.2
CuO-WCF	132.852±0.001	0.726	65.8

- [0096] NaOH로 에칭된 WCF의 BET 표면적은 약 41m²/g, 산화구리 나노와이어가 성장된 WCF의 표면적은 약 132m²/g으로 향상되어 에칭되지 않은 WCF에 비해 표면적이 상당히 증대되었다.
- [0097] 또한, 산화구리 나노와이어가 성장된 WCF의 기공부피는 0.726cm³/g으로, NaOH로 에칭된 WCF의 기공부피 0.849cm³/g에 비해 적은 부피가 형성되지만, 에칭되지 않은 WCF보다 큰 기공부피를 형성할 수 있다.

- [0098] 산화구리 나노와이어가 성장된 WCF의 중량 퍼센트는 열중량분석(TGA, TA Instruments, USA)을 통해 측정될 수 있고, 결과는 14%로 측정되었다.
- [0099] 즉, 카본 파이버의 표면적이 성장된 산화구리의 중량 퍼센트만큼 증가됨을 알 수 있다.
- [0100] **비교예 2.**
- [0101] **전기화학적 분석**
- [0102] 각 구성에 따른 샘플의 비정전용량(C)는 순환 전압전류법으로 측정되었다.
- [0103] 보다 구체적으로, 샘플은 염화은 기준 전극 및 3M의 염화칼륨 용액의 백금 상대 전극으로 구성된 세 개의 전극 시스템에서 측정될 수 있다. 또한, 각 샘플은 작동 전극으로써 구리 와이어를 연결하고, 전기화학반응은 1, 5, 30, 60, 및 100mV/s의 각 다른 주사 속도로 0.5 내지 0.5V의 전압 윈도우(Voltage window)에서 측정될 수 있다.
- [0104] 비정전용량은 아래의 식에 의해 계산될 수 있다.
- [0105] [수학식 1]
- [0106]
$$C = \frac{1}{mv(V_c - V_a)} \int_{V_c}^{V_a} I_v dV$$
- [0107] 여기서, C는 비정전용량(F/g)이고, m은 전극의 유효질량(g), v는 스캔 속도(mV/s), I_v 는 순환전압전류의 전압(A), $(V_c - V_a)$ 는 스위프 퍼텐셜 범위(sweep potential range)(V)이다.
- [0108] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터를 스캔 속도에 따라 측정한 순환전압전류 곡선을 도시한 도면이다.
- [0109] 도 5를 참고하면, 스캔 속도 10mV/s에서 측정된 WCF/PES 복합체 샘플의 순환 전압전류 곡선은 직사각형 형태로, WCF 샘플의 측정 결과와 유사할 수 있다.
- [0110] 예상된 바와 같이 WCF/PES 복합체 샘플은 이상적인 슈도 용량 거동을 나타내는 충전 및 방전 반응 동안의 정전 용량과 비표면적은 매우 낮은 값을 갖는다.
- [0111] NaOH에 의해 표면이 활성화된 WCF는 처리되지 않은 WCF(비표면적 약 $0.59\text{m}^2/\text{g}$, 비 정전용량 약 0.15F/g) 보다 넓은 비표면적($41.37\text{m}^2/\text{g}$) 및 비 정전용량(1.17F/g) 특성을 갖는다. 표면에 산화구리 나노와이어를 성장시킨 WCF의 정전용량은 더욱 향상되었으며, 이때 비 정전용량은 약 2.48F/g 이다.
- [0112] 또한, 전해질에 이온성 액체를 첨가한 경우 CuO-WCF/PES 복합체의 비 정전용량은 약 5.40F/g 으로 증가했다. CuO-WCF 복합체 샘플의 정전용량은 폴리에스테르 매트릭스에 리튬 염이 추가로 첨가될 때, 더욱 향상될 수 있고 정전용량은 약 6.75F/g 이다.
- [0113] LiTf 염의 정량 분석에 따르면, Tf 음이온의 1/3은 리튬 양이온과 배위 결합을 형성할 수 있고, 배위 결합을 하고 남은 Tf 음이온 2/3은 매트릭스 내부에 자유 이온으로 남을 수 있다.
- [0114] 이와 반대로, 이온성 액체 EMIMBF₄의 BF₄ 음이온 2/3은 리튬 양이온과 배위 결합을 할 수 있고, 배위 결합 후 남은 음이온은 복합체의 이온 전도도를 용이하게 할 것으로 예상된다.
- [0115] 도 5의 (B)를 참고하면, 복합체 샘플의 순환 전압전류 값은 다른 스캔 속도에서 측정된 순환 전압전류 시험 결과를 통해 계산될 수 있다.
- [0116] 낮은 스캔 속도에서 복합체 샘플의 전압전류 곡선은 직사각형 형태를 나타내고 있으며, 이는 이상적인 용량임을 나타낸다. 스캔 속도가 증가함에 따라, 샘플을 통과하는 전압전류의 전류는 증가하고 곡선의 형상이 직사각형 형태에서 벗어나게 된다. 이러한 현상은 분극과 연관된 미세 기공의 차단, 이온 저항 및 이온 고갈로 인한 현상일 수 있다.
- [0117] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터를 스캔 속도에 따라 측정한 비정전용량 곡선을 도시한 도면이다.
- [0118] 도 6의 (B)를 참고하면, 샘플의 비정전용량은 다른 스캔 속도에서 측정된 비정전용량을 이용하여 계산될 수 있

다.

- [0119] 예컨대, 스캔 속도 100 mV/s에서의 CuO-WCF/IL/LiS/PES 복합체의 비정전용량은 스캔 속도 1mV/s에서 측정된 값의 7.87%에 해당된다.
- [0120] 높은 스캔 속도에서는 용량 구동 값을 낮추기 위해 전극 표면 부근에 존재하는 이온의 가용성을 변화시키고, 이온의 확산 계수를 감소시킨다.
- [0121] 증가직렬저항(ESR) 및 분극저항(R_p)은 전기화학 임피던스 분광법(EIS)을 이용하여 측정되었고, 그 값은 아래 표 3에 정리하였다.

표 3

[0122]

Sample No.	ESR (Ω)	R_p (Ω)
WCF/GF/PES	730	1240
ac-WCF/GF/PES	724	1150
CuO-WCF/GF/PES	370	986
CuO-WCF/GF/IL/PES	330	888
CuO-WCF/GF/IL/LiS/PES	130	674

- [0124] 산화구리 나노와이어가 성장된 WCF 전극은 폴리에스테르 레진에 이온성 액체 및 리튬 염이 순차적으로 첨가됨에 따라 증가직렬저항과 분극저항 값이 서서히 감소됨을 알 수 있다. 이러한 낮은 증가직렬저항 및 분극저항 값은 슈퍼 커패시터의 우수한 성능에 있어서 매우 중요하다.
- [0125] 슈퍼 커패시터의 증가직렬저항은 전극의 전기 저항, 활성 영역의 존재, 전극 및 전극과 전해질 사이의 계면 저항에 의한 이온 저항과 같은 많은 요소에 영향을 받을 수 있다.
- [0126] 카본 파이버 전극에 성장된 산화구리 나노와이어는 활성 영역, 이온성 액체의 착물 뿐만 아니라 표면적을 향상시킬 수 있고, 리튬 염은 전극과 전해질 사이의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [0127] 또한, 슈퍼 커패시터 샘플의 낮은 분극저항 값은 기기의 누설 여부를 포함할 수 있다. 슈퍼 커패시터의 에너지 및 출력 밀도는 아래와 같은 수학적 2 및 수학적 3에 의해 계산될 수 있다.

[0128] [수학적 2]

[0129]
$$E = \frac{1}{2} C U_{INT}^2$$

[0130] [수학적 3]

[0131]
$$P = \frac{U_{INT}^2}{4R_s}$$

[0132] 여기서, $U_{INT} = \frac{R_p}{R_s + R_s} U_{app}$ 이다.

- [0133] 샘플의 에너지 및 출력 밀도는 산화구리 나노와이어의 성장 및 이온성 액체와 리튬 염이 포함된 폴리에스테르 레진 매트릭스 첨가로 성능이 향상될 수 있고, 그 값은 아래 표 4와 같다.

표 4

[0134]

Sample No.	Energy density (mWh/kg)	Power density (W/kg)
WCF/GF/PES	27.63	1.03
ac-WCF/GF/PES	36.86	2.52
CuO-WCF/GF/PES	42.15	4.14
CuO-WCF/GF/IL/PES	93.75	10.39
CuO-WCF/GF/IL/LiS/PES	106.04	12.57

비교예 3.

복합체의 인장 특성

샘플의 인장 강도는 10kN load cell의 Instron 5982 universal testing machine 장비를 이용하여 ASTM D3039를 기준으로 측정되었다.

각 샘플은 2mm/min의 속도로 다섯 번씩 측정되었다. 처리되지 않은 WCF와 CuO-WCF 복합체의 총 부피 분율, 인장 강도 및 계수 값은 아래 표 5와 같다.

표 5

Sample No.	WCF V_f	Tensile	
		Strength (MPa)	Modulus (GPa)
WCF/GF/PES	394. (± 0.59)	149.640 (± 4.489)	11.817 (± 0.368)
ac-WCF/GF/PES	40.1 (± 0.46)	234.275 (± 7.028)	17.638 (± 0.469)
CuO-WCF/GF/PES	45.6 (± 0.84)	270.275 (± 8.105)	20.912 (± 0.627)
CuO-WCF/GF/IL/PES	44.8 (± 0.73)	259.816 (± 7.794)	20.183 (± 0.315)
CuO-WCF/GF/IL/LiS/PES	44.5 (± 0.61)	251.758 (± 7.553)	19.616 (± 0.267)

WCF/GF/PES 샘플은 카본 파이버와 레진 사이의 계면 활성이 없어 인장 강도 및 계수가 가장 낮은 특성을 보인다.

NaOH로 인한 표면적 증가로 계면 활성이 향상된 카본 파이버와 레진으로 구성된 샘플은 강도가 56.6% 증가되었고, 계수는 49.2% 증가되었다.

산화구리 나노와이어가 성장된 WCF로 구성된 샘플은 강도 및 계수가 가장 많이 증가하였고, 그 증가율은 각각 80.6% 및 77.1%이다. 카본 파이버 표면에 성장된 산화구리 나노와이어는 부하 분산을 촉진하고, 매트릭스가 손상되는데 필요한 에너지를 증가시킬 수 있다. 또한, 증가된 총 부피분율은 파이버의 부하 분산을 해소하기 위한 퍼텐셜 에너지를 높일 수 있다.

카본 파이버 표면의 하이드록실, 카르복실 및 카르보닐 작용기는 산화구리 나노와이어와 이온 결합을 하고, 레진의 에스테르기와 결합함으로써, 잉여 결합 시퀀스로 인해 복합체의 강도와 계수가 향상될 수 있다.

레진에 첨가되는 이온성 액체는 복합체의 일부 계면과 결합하여 계면 결합 영역을 줄일 수 있다. 이로 인해, 샘플의 기계적 특성은 강도 73.6% 및 계수 71.2%로 현저하게 감소됨을 확인할 수 있다.

이에 더하여, 리튬 염이 추가로 첨가됨에 따라 계면 활성 영역이 감소되어 강도 68.2% 및 계수 66.1%로 확연히 감소한 것을 확인할 수 있다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 인장 및 전단 응력변형곡선을 도시한 도면이다.

도 7에 따르면, 복합체의 탄성은 산화구리 나노와이어의 성장과 파이버의 표면 활성화로 인해 증가될 수 있다.

비교예 4.

평면내의 전단 시험

ASTM D3518/D3518M-13표준에 따른 평면내 전단 인장 시험은 인장 시험에 사용된 장비 및 조건과 동일하게 진행되었다.

보다 구체적으로, 높은 탄성률의 파이버 또는 우븐 섬유와 같은 복합체 소재는 $\pm 45^\circ$ 의 평면내 일축 인장 응력-변형을 측정할 수 있다.

다섯 번의 측정을 수행하여 평균값을 계산하고, 전단강도는 아래 수학적 4로 계산될 수 있다.

[수학적 4]

$$\tau_{12}^m = \frac{F^m}{2 \cdot b \cdot d}$$

[0157] 여기서, $F_m[N]$ 은 최대 평면 하중, $\tau_{\text{avg}}[MPa]$ 는 평면내 전단 강도, $b[mm]$ 는 시편 폭, $d[mm]$ 은 시편 두께이다.

[0158] 측정된 전단 인장 시험 결과는 아래의 표 6에 정리하였다.

표 6

Sample No.	In-plane Shear	
	Strength(MPa)	Modulus(GPa)
WCF/GF/PES	57.914(±1.158)	11.937(±0.302)
ac-WCF/GF/PES	89.578(±1.792)	18.072(±0.386)
CuO-WCF/GF/PES	102.439(±2.049)	21.584(±0.261)
CuO-WCF/GF/IL/PES	95.529(±1.911)	19.682(±0.615)
CuO-WCF/GF/IL/LiS/PES	92.464(±1.849)	18.927(±0.182)

[0161] ac-WCF/GF/PES 및 산화구리 나노와이어가 성장된 WCF를 포함하는 샘플의 전단 강도는 각각 54.6% 및 76.9% 만큼 증가되었다.

[0162] 에칭 또는 나노와이어가 성장된 WCF은 표면 증가와 습윤 및 매트릭스 내의 카본 파이버와 상호작용 특성이 향상될 수 있다.

[0163] 도 7의 (B)의 응력-변형 곡선을 참고하면, 에칭 또는 나노와이어가 성장된 WCF의 인장 응력 연신률은 WCF/GF/PES 샘플보다 향상됨을 확인할 수 있다.

[0164] 이러한 특성은 카본 파이버 표면의 하이드록실, 카르복실 및 카르보닐 작용기와 산화구리 나노와이어의 이온 결합 또는 레진의 에스테르기와와의 결합에 의해 나타날 수 있다.

[0165] 또한, Cu^{2+} 이온과 카본 파이버의 카르복실 작용기와 강한 이온 결합으로 인해 나타날 수 있는 현상이다.

[0166] 그러나 이온성 액체(EMIMBF₄)가 포함되거나, 추가로 리튬 염(LiTf)이 포함됨에 따라 전단 강도 및 응력이 점차 감소하며, 그 감소율은 각각 64.9% 및 59.6%이다.

[0167] 앞에서 언급한 바와 같이 이온성 액체 및 염에 의해 상호작용 영역이 차단됨에 따라 복합체의 상호 작용 결합이 저하기 때문이다.

[0168] 즉, 에칭 또는 나노와이어가 성장된 WCF의 표면 활성화를 통해 기계적 성능을 개선할 수 있지만, 이온성 액체 및 염이 매트릭스에서 파이버로 충분히 이동되지 못하면, 기계적 특성은 저하될 수 있다.

[0169] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 비정전용량과 전단 계수를 나타낸 도면이다.

[0170] 보다 구체적으로, 샘플의 평면내 전단 계수에 따른 비 정전용량 값을 한 그래프에 표시하고, 이것을 다기능성 점이라고 명명한다.

[0171] 샘플의 최적의 성능 값을 도출하기 위해, 실시예에 따른 샘플 중 최대 정전용량 값과 탄성률 값을 표시하고, 이 두 점의 교차점을 이상적인 점으로 간주한다. 이상적 점의 위치는 도 6의 별 모양(*)으로 표시한다.

[0172] 본 발명의 일 실시예에 따른 산화구리 나노와이어가 성장된 WCF 전극과 이온성 액체 및 리튬 염이 포함된 샘플의 다기능성 점의 위치는 도 6에 별 모양으로 표시된 이상점에 근접할 수 있다.

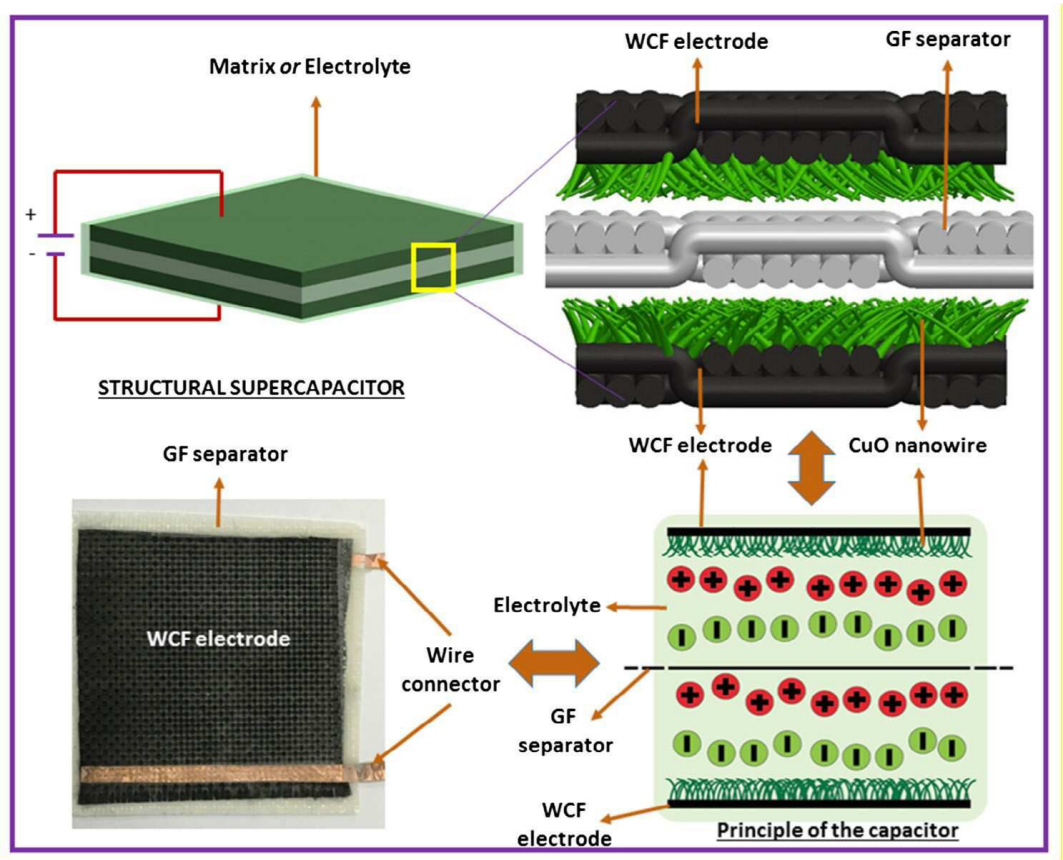
[0173] 반대로, 산화구리 나노와이어가 성장되지 않은 WCF/GF/PES와 ac-WCF/GF/PES 샘플의 경우 낮은 비정전용량과 전단 계수 특성을 보여 이상적 점에 근접하지 못하는 결과를 확인할 수 있다.

[0174] 나노와이어가 성장된 WCF를 포함하는 샘플은 카본 파이버의 습윤 특성 및 표면적을 향상시킬 수 있고, EMIMBF₄ 이온성 액체 첨가와 이에 추가로 LiTf 염이 첨가됨에 따라 비정전용량이 점차 증가될 수 있다.

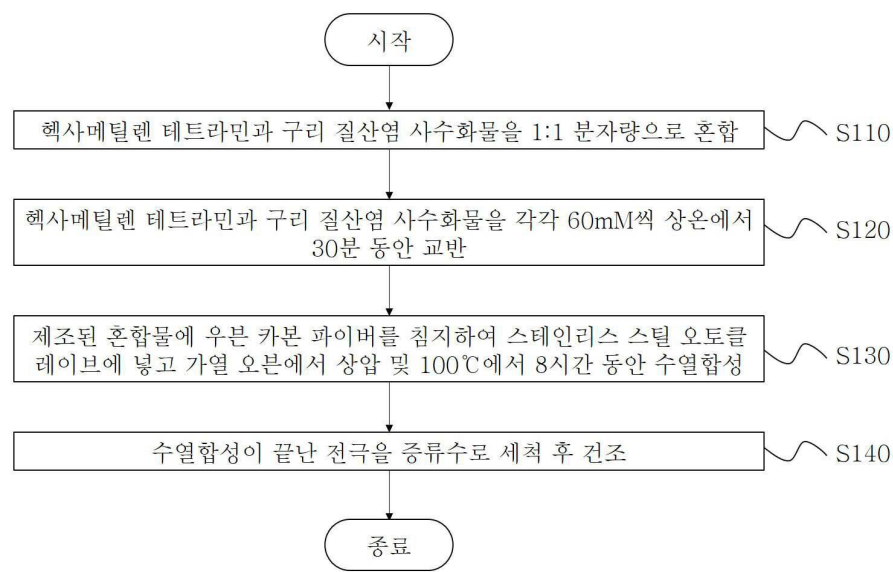
[0175] 따라서 산화구리 나노 와이어가 성장된 WCF 전극과 이온성 액체 및 리튬 염을 첨가된 고체 폴리머 전해질을 포함하는 슈퍼 커패시터의 다기능성 특성이 향상될 수 있다.

도면

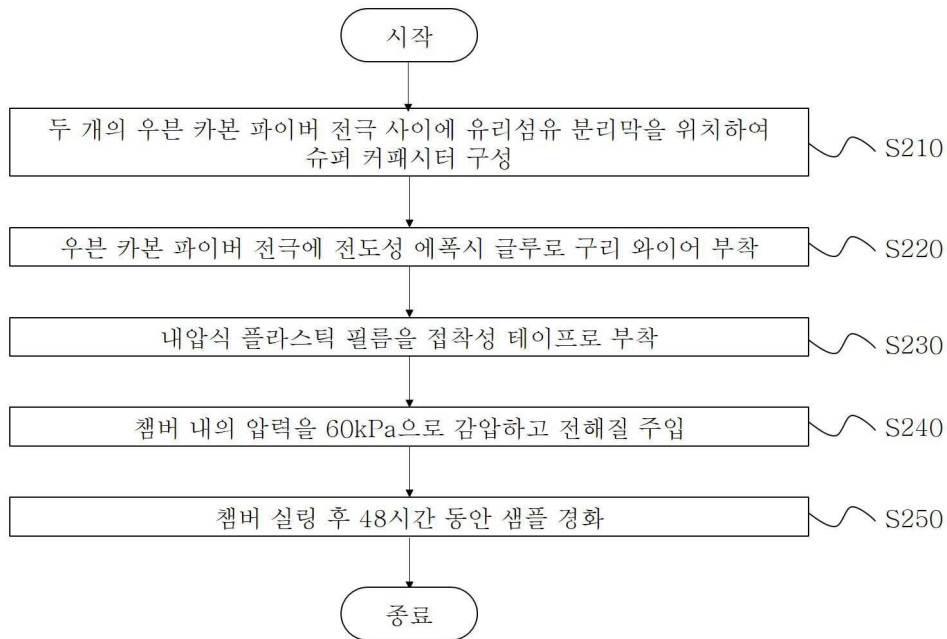
도면1



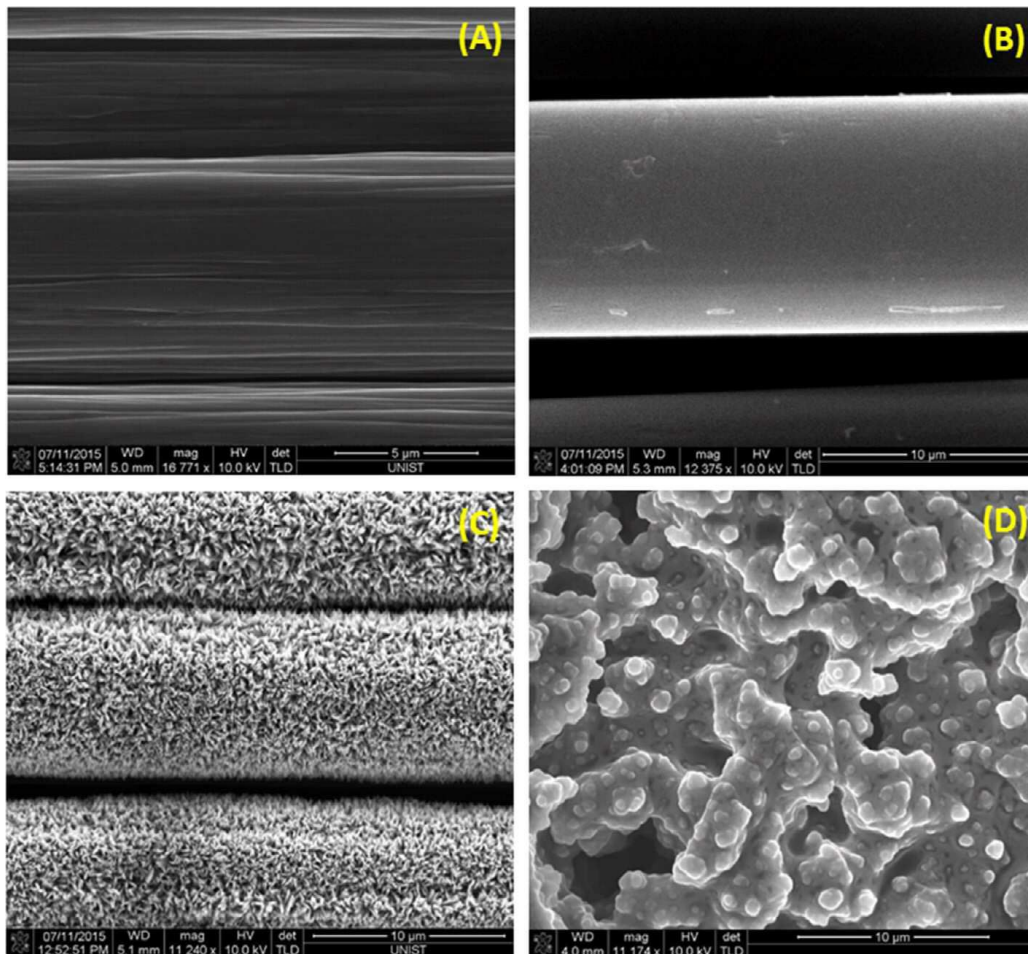
도면2



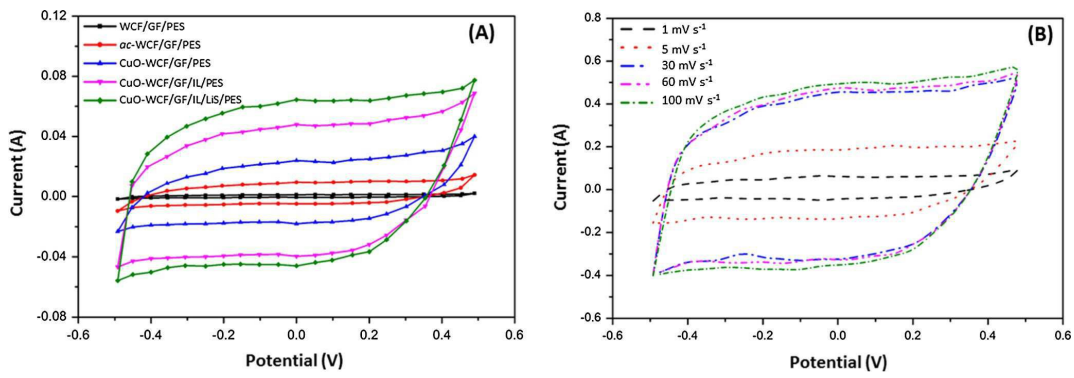
도면3



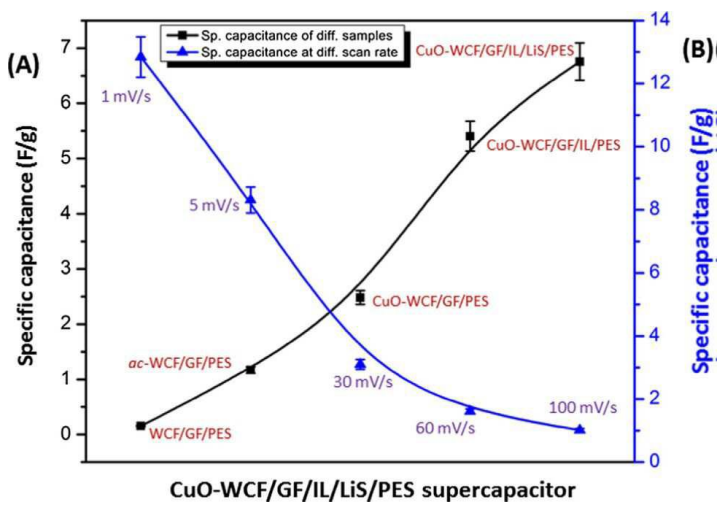
도면4



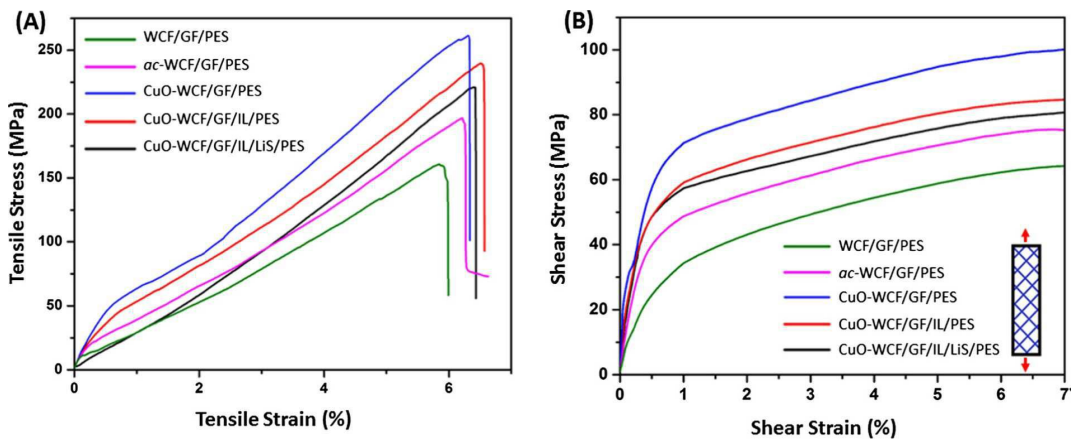
도면5



도면6



도면7



도면8

