



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년05월21일

(11) 등록번호 10-2811022

(24) 등록일자 2025년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/24 (2013.01) C01B 32/168 (2017.01)

C01B 32/182 (2017.01) H01B 1/12 (2006.01)

H01G 11/36 (2013.01) H01G 11/86 (2013.01)

B82Y 40/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/24 (2023.08)

C01B 32/168 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2024-0019941

(22) 출원일자 2024년02월08일

심사청구일자 2024년02월08일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130100239 A

KR100455408 B1

KR1020240002009 A

(73) 특허권자

국립한밭대학교 산학협력단

대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

(72) 발명자

윤창민

대전광역시 유성구 동서대로179번길 62-12, 한울빌 301호

제갈석

대전광역시 유성구 온천북로 51, 801호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 20 항

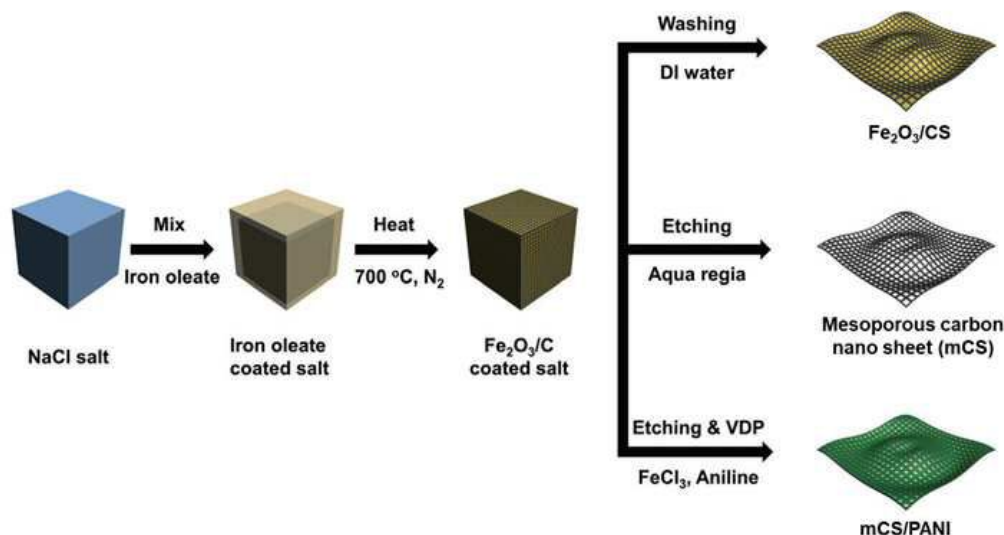
심사관 : 김기완

(54) 발명의 명칭 전도성 고분자가 코팅된 다공성 탄소나노시트 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 개시는 우수한 전극 성능을 가지는 에너지 저장전극을 제조하기 위한, 전극소재를 제공하는 것이며, 상기 전극소재로서, 균일한 공극직경 및 일정한 격자형태로 배치된 복수의 공극을 포함하면서도, 전도성 고분자가 매우 얇게 코팅된 다공성 고분자-탄소나노시트를 제공하는 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 32/182 (2021.01)

H01B 1/124 (2013.01)

H01G 11/36 (2013.01)

H01G 11/86 (2023.08)

B82Y 40/00 (2013.01)

Y02E 60/13 (2020.08)

(72) 발명자

김지원

대전광역시 서구 문정로 131, 1-707

김하영

대전광역시 동구 은어송로 23-27, B동 102호

김찬교

대전광역시 유성구 유성대로720번길 6, 402호

추연룡

대전광역시 중구 태평로 35, 214동 1502호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345370812

과제번호 2021RIS-004

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 지자체-대학 협력기반지역혁신사업

연구과제명 (대전세종충남지역혁신플랫폼)충남대학교

과제수행기관명 (대전세종충남지역혁신플랫폼)충남대학교

연구기간 2023.04.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 915066201

과제번호 915066201

부처명 방위사업청

과제관리(전문)기관명 국방과학연구소

연구사업명 미래도전국방기술 연구개발사업

연구과제명 재생냉각 및 연소성능 향상을 위한 극초음속 비행체용 고기능성 나노흡열연료 개발

과제수행기관명 세종대학교

연구기간 2022.11.25 ~ 2025.10.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

하기 식 1로 표시되는 공극직경 오차가 50 내지 150 % 범위로 균일한 공극직경을 가지는 복수의 공극을 포함하는 다공성 탄소나노시트; 및

상기 다공성 탄소나노시트의 표면에 기상증착중합법으로 형성된 전도성 고분자 코팅층;을 포함하는 다공성 고분자-탄소나노시트.

[식 1]

$$\text{공극직경오차(\%)} = \frac{P_n}{P_{ave}} \times 100$$

상기 식 1에서,

P_{ave} 는 1 내지 n개 공극의 직경을 측정하여 계산된 평균공극직경이고,

P_n 은 1 내지 n개의 공극 중, 평균공극직경과 공극직경 차이가 최대인 공극의 직경이다.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 다공성 탄소나노시트는 평균공극직경이 10 내지 100 nm인 다공성 고분자-탄소나노시트.

청구항 3

제2 항에 있어서,

상기 다공성 탄소나노시트는 평균공극직경이 20 내지 60 nm인 다공성 고분자-탄소나노시트.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 다공성 탄소나노시트는 공극직경 오차가 80 내지 120 %인 다공성 고분자-탄소나노시트.

청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 다공성 탄소나노시트는 복수의 공극이 격자형태로 배치되고, 각각의 공극 간의 거리가 0.1 내지 1 nm인 다공성 고분자-탄소나노시트.

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 전도성 고분자는 폴리아닐린, 폴리피롤 및 폴리티오펜에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 다공성 고분자-탄소나노시트.

청구항 7

제1 항에 있어서,

상기 전도성 고분자 코팅층은 두께가 0.1 내지 5 nm인 다공성 고분자-탄소나노시트.

청구항 8

제1 항에 있어서,

상기 다공성 탄소나노시트는 질소 흡착법으로 측정된 비표면적이 50 내지 250 m^2/g 인 다공성 고분자-탄소나노시트.

청구항 9

제8 항에 있어서,

상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 전도성 고분자 코팅층이 다공성 탄소나노시트의 공극에 부분적으로 증착되어 형성되어, 다공성 탄소나노시트의 비표면적 100 %에 대해서, 10 내지 80 %의 비표면적을 가지는 것인 다공성 고분자-탄소나노시트.

청구항 10

제1 항에 있어서,

상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 평균공극직경이 상기 다공성 탄소나노시트 평균공극직경의 80 % 이상인 다공성 고분자-탄소나노시트.

청구항 11

제1 항 내지 제10 항에서 선택되는 어느 한 항의 다공성 고분자-탄소 나노시트를 포함하는 에너지 저장전극.

청구항 12

제11 항에 있어서,

상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 슈퍼커패시터로 사용되는 것인 에너지 저장전극.

청구항 13

제11 항에 있어서,

상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 하프-셀의 전극으로 적용하여, 0.5 A/g 전류밀도에서 측정된 비정전용량이 300 F/g 이상이고, 5 A/g 전류밀도의 비정전용량 유지율이 70 % 이상인 에너지 저장전극.

청구항 14

제1 항에 있어서,

상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 대칭형 슈퍼커패시터의 전극으로 적용하여 0.5 A/g 전류밀도에서 측정된 비정전용량이 90 F/g 이상인 에너지 저장전극.

청구항 15

제11 항에 있어서,

상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 대칭형 슈퍼커패시터의 전극으로 적용하여, 하기 조건의 전기화학 임피던스 측정법(EIS)으로 측정된 전기저항이 5 Ω 이하이고, 응답시간 상수가 5 초 이하인 에너지 저장전극:

(1) 주파수: 0.012 내지 8,000 Hz

(2) 교류전압진폭: 10 mV

청구항 16

제1 항에 있어서,

상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 대칭형 슈퍼커패시터의 전극으로 적용하여, 0.5 A/g의 전류밀도에 1,000 회 연속 가동 후, 측정된 비정전용량 유지율이 70 % 이상인 에너지 저장전극.

청구항 17

하기 식 2로 표시되는 결정입경 오차가 50 내지 150 %인 복수의 산화철을 포함하는 산화철-탄소나노시트를 산 처리하여 다공성 탄소나노시트를 제조하는 단계; 및

상기 다공성 탄소나노시트의 표면에 전도성 고분자 단량체를 기상증착중합하여 전도성 고분자 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 다공성 고분자-탄소나노시트 제조방법;

[식 2]

$$\text{결정입경오차}(\%) = \frac{D_n}{D_{ave}} \times 100$$

상기 식 2에서,

D_{ave} 는 1 내지 n개 산화철의 입경을 측정하여 계산된 평균입경이고,

D_n 은 1 내지 n개의 산화철중, 평균입경과 입경차이가 최대인 산화철의 입경이다.

청구항 18

제17 항에 있어서,

상기 산화철-탄소나노시트는 철-올레이트 복합체 및 염화나트륨을 가열하여 제조되는 것인 다공성 고분자-탄소나노시트 제조방법.

청구항 19

제17 항에 있어서,

상기 다공성 탄소나노시트는 산화철이 검출되지 않는 것인 다공성 고분자 탄소나노시트 제조방법.

청구항 20

제17 항에 있어서,

상기 전도성 고분자코팅층을 형성하는 단계는 다공성 탄소나노시트를 FeCl_3 에 담지하는 단계를 더 포함하는 것인 다공성 고분자-탄소나노시트 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 높은 비표면적 및 고전도성을 가지는 다공성 고분자-탄소나노시트 및 이의 제조방법을 제공하고, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트를 포함하는 에너지 저장전극을 제공하는 것이다.

배경 기술

[0002] 화석연료의 가격 불안정성과 화석연료의 사용으로 인한 대기 오염문제가 이슈화 되면서, 화석연료를 대체하는 신재생 에너지 및 고성능 에너지 저장장치의 필요성이 증가되고 있다.

[0003] 특히 전세계적으로 탄소배출에 규제가 점차 엄격해지면서, 자동차의 연료로 사용되는 화석연료를 대체할, 고성능 에너지 저장장치의 기술개발이 더욱 증가할 것으로 전망된다.

[0004] 종래의 화석연료를 대체하기 위한 에너지 저장장치 중, 가장 주목받고 있는 차세대 에너지 저장장치는 슈퍼커패시터(Supercapacitor)를 예시로 들 수 있다. 슈퍼커패시터는 일반 커패시터 대비 충전용량이 큰 커패시터를 의미하며, 전극과 전해질 계면으로의 단순한 이온이동이나 표면 화학반응에 의한 충전현상을 이용한다. 따라서 슈퍼커패시터(Supercapacitor)는 급속 충방전이 가능하고, 높은 충방전 효율 및 우수한 사이클 수명을 가져, 보조 배터리나, 배터리 대체용으로 유용하게 사용하고 있다.

[0005] 즉 슈퍼커패시터는 상기에서 설명한 급속 충방전 특성, 높은 충방전 효율 및 우수한 사이클 수명의 특성으로,

부하응답 특성이 느린 신재생 에너지의 보조적 장치로 적용하여, 신재생 에너지의 발전된 전력을 제공하고, 부하전력 사이의 차이를 흡수 또는 방출함으로써 전력품질을 확보가 가능하므로, 그 수요가 더욱 증가하고 있다.

[0006] 종래의 슈퍼커패시터는 전극재료로 넓은 표면적을 가지고, 낮은 공급가격을 가지는 활성탄을 주로 사용하였다. 그러나 활성탄은 매우 낮은 전기 전도도를 가지고, 매우 작은 미세기공을 가지는 것으로 알려져 있다.

[0007] 상기의 이유로, 활성탄을 전극소재로 사용한 종래의 슈퍼커패시터는 전도성 첨가제를 투입하여도, 전극의 성능을 향상시키기에는 한계가 있다. 또한 활성탄은 1 nm 이하의 매우 작은 공극직경을 가지므로, 이를 포함하는 종래의 슈퍼커패시터는 여전히 에너지 이동이 매우 느린 문제점도 남아있다.

[0008] 따라서 전극소재로 활성탄을 사용한 종래의 슈퍼커패시터는 상기에서 설명한 전극 소재로서의 명확한 한계점으로 인하여, 전기자동차의 보조전원, 메모리 백업, PC 메인보드 보조전원 또는 발전기 변동부하 조절용 슈퍼커패시터 등에 적용하기에는 아직까지 성능이 부족한 현실이다.

[0009] 이로써, 상기 종래의 슈퍼커패시터의 전극소재로 사용하는 활성탄을 대체하여, 우수한 비정전용량과 매우 빠른 에너지 이동성을 가지는 새로운 슈퍼커패시터용 전극소재가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

(특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1137719호(2012.04.24.)

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0132444호(2014.11.18.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 개시의 일 양태로는 규칙적으로 배열되고, 균일한 공극직경을 가지는 복수의 공극을 포함하여, 높은 비표면적을 가지는 다공성 고분자-탄소나노시트를 제공하는 것일 수 있다.

[0011] 본 개시의 일 양태로는 균일한 공극직경 및 규칙적으로 배열된 복수의 공극을 가지는 탄소 소재의 형태학적 이점을 저해하지 않고, 탄소 소재의 표면에 전기 전도성이 매우 우수한 전도성 고분자를 균일하게 코팅된 다공성 고분자-탄소나노시트를 제공하는 것일 수 있다.

[0012] 본 개시의 일 양태로는 규칙적으로 배열되고, 균일한 공극직경을 가지는 다공이 형성된 다공성 고분자-탄소나노시트를 불량없이 생산이 가능한 다공성 고분자-탄소나노시트 제조방법을 제공하는 것일 수 있다.

[0013] 본 개시의 일 양태로는 상기 다공성 고분자-탄소나노시트를 전극으로 사용하여, 높은 비정전용량을 가지는 에너지 저장전극, 특히 슈퍼커패시터를 제공하는 것일 수 있다.

[0014] 본 개시의 일 양태로는 상기 다공성 고분자-탄소나노시트를 전극으로 사용하여, 종래의 활성탄을 전극소재로 사용한 슈퍼커패시터 대비, 매우 우수한 사이클 수명과 우수한 에너지 이송특성을 가지는 에너지 저장전극, 특히 슈퍼커패시터를 제공하는 것일 수 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 개시는 하기 식 1로 표시되는 공극직경 오차가 50 내지 150 % 범위로 균일한 공극직경을 가지는 복수의 공극을 포함하는 다공성 탄소나노시트 및 상기 다공성 탄소나노시트의 표면에 기상증착중합법으로 형성된 전도성 고분자 코팅층을 포함하는 다공성 고분자-탄소나노시트를 제공하는 것이다.

[0016] [식 1]

$$\text{공극직경오차(\%)} = \frac{P_n}{P_{ave}} \times 100$$

[0017]

[0018] (상기 식 1에서, P_{ave} 는 1 내지 n개 공극의 직경을 측정하여 계산된 평균공극직경이고, P_n 은 1 내지 n개의 공극

중, 평균공극직경과 공극직경 차이가 최대인 공극의 직경이다.)

- [0019] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 탄소나노시트는 평균공극직경이 10 내지 100 nm일 수 있다.
- [0020] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 탄소나노시트는 평균공극직경이 20 내지 60 nm일 수 있다.
- [0021] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 탄소나노시트는 공극직경 오차가 80 내지 120 %일 수 있다.
- [0022] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 탄소나노시트는 복수의 공극이 격자형태로 배치되고, 각각의 공극 간의 거리가 0.1 내지 1 nm일 수 있다.
- [0023] 본 개시의 일 양태로서, 상기 전도성 고분자는 폴리아닐린, 폴리피롤 및 폴리티오펜에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [0024] 본 개시의 일 양태로서, 상기 전도성 고분자 코팅층은 두께가 0.1 내지 5 nm일 수 있다.
- [0025] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 탄소나노시트는 질소 흡착법으로 측정된 비표면적이 50 내지 250 m²/g일 수 있다.
- [0026] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 전도성 고분자 코팅층이 다공성 탄소나노시트의 공극에 부분적으로 증착되어 형성되어, 다공성 탄소나노시트의 비표면적 100 %에 대해서, 10 내지 80 %의 비표면적을 가지는 것일 수 있다.
- [0027] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 평균공극직경이 상기 다공성 탄소나노시트 평균공극직경의 80 % 이상일 수 있다.
- [0028] 본 개시는 상기 다공성 고분자-탄소 나노시트를 포함하는 에너지 저장전극을 제공할 수 있다.
- [0029] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 슈퍼커패시터로 사용되는 것일 수 있다.
- [0030] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 하프-셀의 전극으로 적용하여, 0.5 A/g 전류밀도에서 측정된 비정전용량이 300 F/g 이상이고, 5 A/g 전류밀도의 비정전용량 유지율이 70 % 이상일 수 있다.
- [0031] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 대칭형 슈퍼커패시터의 전극으로 적용하여 0.5 A/g 전류밀도에서 측정된 비정전용량이 90 F/g 이상일 수 있다.
- [0032] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 대칭형 슈퍼커패시터의 전극으로 적용하여, 0.012 내지 8,000 Hz 주파수 및 10 mV 교류전압진폭에서 측정된 전기저항이 5 Ω 이하이고, 응답시간 상수가 5 초 이하일 수 있다.
- [0033] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 대칭형 슈퍼커패시터의 전극으로 적용하여, 0.5 A/g의 전류밀도에 1,000 회 연속 가동 후, 측정된 비정전용량 유지율이 70 % 이상일 수 있다.
- [0034] 본 개시는 하기 식 2로 표시되는 결정입경 오차가 50 내지 150 %인 복수의 산화철을 포함하는 산화철-탄소나노시트를 산 처리하여 다공성 탄소나노시트를 제조하는 단계 및 상기 다공성 탄소나노시트의 표면에 전도성 고분자 단량체를 기상증착중합하여 전도성 고분자 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 다공성 고분자-탄소나노시트 제조방법을 제공할 수 있다.

[0035] [식 2]

$$\text{결정입경오차(\%)} = \frac{D_n}{D_{ave}} \times 100$$

- [0036]
- [0037] (상기 식 2에서, D_{ave}는 1 내지 n개 산화철의 입경을 측정하여 계산된 평균입경이고, D_n은 1 내지 n개의 산화철 중, 평균입경과 입경차이가 최대인 산화철의 입경이다.
- [0038] 본 개시의 일 양태로서, 상기 산화철-탄소나노시트는 철-올레이트 및 염화나트륨을 가열하여 제조되는 것일 수 있다.
- [0039] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 탄소나노시트는 산화철이 검출되지 않는 것일 수 있다.
- [0040] 본 개시의 일 양태로서, 상기 전도성 고분자코팅층을 형성하는 단계는 다공성 탄소나노시트를 FeCl₃에 담지하는

단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0041] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 균일한 공극직경을 가지는 복수의 공극이 형성된 다공성 탄소나노시트를 포함하여, 매우 우수한 비표면적을 가지므로, 이를 전극소재로 포함하여 높은 비정전용량을 가지는 에너지 저장전극을 제공할 수 있다.
- [0042] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 전도성 고분자 코팅층을 형성하여도, 상기에서 설명한 다공성 탄소나노시트의 평균공극직경 대비, 80 % 이상의 평균공극직경을 가지므로, 높은 비표면적 및 우수한 전기 전도성을 동시에 가질 수 있다.
- [0043] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 하프-셀의 전극으로 적용한 비정전용량이 300 F/g 이상이고, 대칭형 슈퍼커패시터의 전극으로 적용한 비정전용량이 90 F/g 이상이므로, 이를 포함하여 다량의 에너지를 저장할 수 있는 에너지 저장전극을 제공할 수 있다.
- [0044] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 대칭형 슈퍼커패시터의 전극으로 적용하여, 전기화학 임피던스 측정법(EIS)으로 측정된 전기저항이 5Ω 이하 및 응답시간 상수가 5초 이하 이므로, 이를 포함하여 매우 우수한 전기 전도성을 가지면서, 향상된 충방전 속도를 가지는 에너지 저장전극을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0045] 도 1은 실시예 1의 다공성 고분자-탄소나노시트의 제조방법을 모식화 한 것이다.
- 도 2는 실시예 1에서 제조된 산화철-탄소나노시트, 다공성 탄소나노시트 및 다공성 고분자-탄소나노시트의 FT-IR 스펙트럼(a), Raman 스펙트럼(b) 및 XPS 스펙트럼(c)를 나타낸 것이다.
- 도 3은 실시예 1에서 제조된 산화철-탄소나노시트의 SEM 사진(a) 및 TEM 사진(b, c)이다.
- 도 4는 실시예 1에서 제조된 다공성 탄소나노시트의 SEM 사진(a) 및 TEM 사진(b)이다.
- 도 5는 실시예 1에서 제조된 다공성 고분자-탄소나노시트의 SEM 사진(a) 및 TEM 사진(b)이다.
- 도 6은 실시예 1에서 제조된 산화철-탄소나노시트, 다공성 탄소나노시트 및 다공성 고분자-탄소나노시트의 XRD를 측정한 스펙트럼이다.
- 도 7은 실시예 1에서 제조된 산화철-탄소나노시트, 다공성 탄소나노시트 및 다공성 고분자-탄소나노시트의 BET 흡착결과를 나타낸 것이다.
- 도 8은 하프-셀 전극으로 적용될 때, 실시예 1에서 제조된 산화철-탄소나노시트의 CV 곡선(a) 및 GCD 곡선(b)를 나타낸 것이다.
- 도 9는 하프-셀 전극으로 적용될 때, 실시예 1에서 제조된 다공성 탄소나노시트의 CV 곡선(c) 및 GCD 곡선(d)를 나타낸 것이다.
- 도 10은 하프-셀 전극으로 적용될 때, 실시예 1에서 제조된 다공성 고분자-탄소나노시트의 CV 곡선(e) 및 GCD 곡선(f)를 나타낸 것이다.
- 도 11은 대칭형 슈퍼커패시터로 적용할 때, 실시예 1에서 제조된 다공성 탄소나노시트의 CV 곡선(a) 및 GCD 곡선(b)를 나타낸 것이다.
- 도 12는 대칭형 슈퍼커패시터로 적용할 때, 실시예 1에서 제조된 다공성 고분자-탄소나노시트의 CV 곡선(c) 및 GCD 곡선(d)를 나타낸 것이다.
- 도 13은 대칭형 슈퍼커패시터로 적용할 때, 실시예 1에서 제조된 다공성 탄소나노시트 및 다공성 고분자-탄소나노시트를 전기화학 임피던스 측정법으로 측정한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0046] 이하, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트 및 이를 포함하는 에너지 저장전극에 대해서 설명한다. 이때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지

기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

- [0047] 또한, 본 개시에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0048] 또한, 본 개시에서 특별한 언급 없이 사용된 단위는 중량을 기준으로 하며, 일 예로 % 또는 비의 단위는 중량% 또는 중량비를 의미하고, 중량%는 달리 정의되지 않는 한 전체 조성물 중 어느 하나의 성분이 조성물 내에서 차지하는 중량%를 의미한다.
- [0049] 또한, 본 개시에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 중분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.
- [0050] 본 개시의 용어 '포함한다'는 '구비한다', '함유한다', '가진다' 또는 '특징으로 한다' 등의 표현과 등가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.
- [0051] 종래의 에너지 저장전극, 특히 슈퍼커패시터는 전극소재로 활성탄을 사용하였다. 그러나 활성탄은 2 nm 이하의 매우 작은 직경의 미세공극을 가지고, 낮은 전기 전도도를 가지므로, 상기 활성탄을 응집하여 제조된 전극이 전기 에너지의 이동성 및 비정전용량이 매우 좋지 못하였다.
- [0052] 따라서 활성탄을 전극소재로 포함하는 종래의 에너지 저장전극은 여전히 비정전용량이 낮을 뿐 아니라, 전극의 성능이 좋지 못하므로, 전기자동차의 보조전원, 메모리 백업, PC 메인보드 보조전원 및 발전기 변동부하 조절용 슈퍼커패시터 등에 적용하기에는 아직까지 성능이 부족한 현실이다.
- [0053] 본 개시의 발명자들은 활성탄을 전극소재로 사용한 종래의 에너지 저장전극의 문제점을 해결하고자 연구를 거듭한 결과, 일정하게 배치되고 균일한 공극직경을 가지는 복수의 공극을 포함하고, 상기에서 설명한 복수의 공극이 일정하게 배치되고, 균일한 공극직경을 최대한으로 유지하며 전도성 고분자 코팅층이 형성된 다공성 고분자-탄소나노시트를 발견하였다. 또한 상기 다공성 고분자-탄소나노시트를 포함하여 제조된 에너지 저장전극은 높은 비정전용량 및 빠른 에너지 이동성을 가지는 것을 발견하고 본 발명을 완성하였다.
- [0054] 이하 상기 다공성 고분자-탄소나노시트를 설명한다.
- [0055] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 균일한 공극직경을 가지는 복수의 공극을 포함하는 다공성 탄소나노시트 및 상기 다공성 탄소나노시트의 표면에 기상증착중합법으로 형성된 전도성 고분자 코팅층을 포함하는 것일 수 있다.
- [0056] 상기 다공성 탄소나노시트는 후술할 제조방법에서 더욱 상세히 설명하겠으나, 균일한 평균입경을 가지고, 일정하게 배치된 산화철을 포함하는 산화철-탄소나노시트를 제조 후, 복수의 산화철을 제거하여 공극을 형성하는 것일 수 있다.
- [0057] 이로써, 상기 다공성 탄소나노시트는 상기에서 설명한 산화철-탄소나노시트의 산화철이 제거되면서 복수의 공극이 형성될 수 있으며, 형성된 복수의 공극이 매우 균일한 공극직경을 가지고, 일정하게 배치된 복수의 공극이 형성된 것일 수 있다.
- [0058] 또한 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 상기에서 설명한 다공성 탄소나노시트의 표면 상에, 기상증착중합법(Vapor Deposition Polymerization, VDP)을 적용하여, 다공성 탄소나노시트의 공극직경을 저해하지 않고, 전도성 고분자 코팅층을 형성하므로, 높은 비표면적 및 우수한 전기 전도성을 동시에 가질 수 있다.
- [0059] 따라서 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 에너지 저장전극의 전극소재로 포함하여, 종래의 활성탄 또는 다른 탄소재료를 전극소재로 사용한 에너지 저장전극보다도 매우 우수한 전극성능을 가지는 에너지 저장전극, 특히 슈퍼커패시터를 제공할 수 있다.
- [0060] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 탄소나노시트는 하기 식 1로 표시되는 공극직경 오차가 50 내지 150 % 범위일 수 있다.

[0061] [식 1]

[0062]
$$\text{공극직경오차(\%)} = \frac{P_n}{P_{ave}} \times 100$$

[0063] (상기 식 1에서, P_{ave} 는 1 내지 n개 공극의 직경을 측정하여 계산된 평균공극직경이고, P_n 은 1 내지 n개의 공극 중, 평균공극직경과 공극직경 차이가 최대인 공극의 직경이다.)

[0064] 상기 식 1은 다공성 탄소나노시트를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 및 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)으로 1,000,000 nm²의 면적에 분포된 공극의 공극직경을 측정하여 계산된 것일 수 있다.

[0065] 즉, 상기 식 1의 공극직경 오차는 상기에서 설명한 다공성 탄소나노시트에 형성된 복수의 공극 중 평균공극직경과 가장 직경차이가 큰 공극이, 평균공극직경 대비, 50 % 또는 150 %의 공극직경을 가지는 것을 의미하며, 이는 복수의 공극이 모두 일정한 공극직경을 가지는 것을 의미할 수 있다.

[0066] 본 개시의 또 다른 일 양태로서, 상기 다공성 탄소나노시트는 물성을 저해하는 것이 아니라면, 특별히 제한하는 것은 아니나, 공극직경 오차가 60 내지 140 %, 70 내지 130 %, 80 내지 120 % 또는 90 내지 110 % 범위일 수 있다.

[0067] 따라서, 상기 다공성 탄소나노시트는 상기에서 설명한 공극직경 오차 범위를 가지는 매우 균일한 공극직경의 다공을 포함하여, 이를 포함하여 제조된 에너지 저장전극은 현저히 높은 비정전용량 및 에너지 밀도를 가지면서, 빠른 에너지 이동을 가질 수 있다.

[0068] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 탄소나노시트는 평균공극직경이 10 내지 100 nm일 수 있으며, 또 다른 일 양태로는 평균공극직경이 20 내지 60 nm, 30 내지 60 nm, 30 내지 50 nm 또는 35 내지 45 nm일 수 있다.

[0069] 상기 범위의 평균공극직경을 가지는 다공성 탄소나노시트는 복수의 공극을 유지하며, 기상증착공정으로 형성된 전도성 고분자 코팅층을 형성하여 다공성 고분자-탄소나노시트를 제조할 수 있다.

[0070] 또한 상기 범위의 평균공극직경을 가지는 다공성 탄소나노시트는 전도성 고분자 코팅층을 형성하여도, 높은 비표면적을 가지면서, 이온 또는 전하 등의 에너지의 이동이 용이할 수 있어 선호될 수 있으나, 이를 반드시 제한하는 것은 아니다.

[0071] 따라서 상기 공극직경 오차 및 평균공극직경 범위를 가지는 다공성 탄소나노시트는 기상증착중합법으로 형성된 전도성 고분자 코팅층을 형성하여, 높은 비표면적 및 우수한 전기 전도성을 가지는 다공성 고분자-탄소나노시트를 가질 수 있으며, 이를 전극소재로 사용한 에너지 저장전극은 높은 비정전용량 및 빠른 에너지 이동이 가능할 수 있어 선호될 수 있다.

[0072] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 탄소나노시트는 복수의 공극이 공극간에 거리가 0.1 내지 1 nm로 일정하게 격자패턴으로 배열된 것일 수 있으며, 또 다른 일 양태로는 0.1 내지 0.8 nm, 0.1 내지 0.5 nm 또는 0.1 내지 0.3 nm의 공극간에 거리로 일정한 배열로 다공이 형성되는 것일 수 있다.

[0073] 상기 범위의 공극간에 거리로 복수의 공극이 형성된 다공성 탄소나노시트는 높은 에너지를 축적할 수 있는 공간이 구비된 다공성 고분자-탄소나노시트를 제조할 수 있으므로, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트를 포함하는 에너지 저장전극은 향상된 비정전용량을 가질 수 있으며, 또한 에너지 저장 물질의 이동이 용이하여, 빠른 응답시간을 가질 수 있다.

[0074] 상기 다공성 탄소나노시트의 공극간에 거리는 상기에서 설명한 바와 같이, 주사전자현미경 및 투과전자현미경으로 측정된 것일 수 있으며, 이는 상기에서 설명하였고, 후술할 실시예에서 더욱 자세히 설명하므로, 자세한 설명은 생략하도록 한다.

[0075] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 탄소나노시트는 질소 흡착법으로 측정한 비표면적이 50 내지 250 m²/g일 수 있으며, 또 다른 일 양태로는 100 내지 250 m²/g, 150 내지 250 m²/g 또는 150 내지 200 m²/g일 수 있다.

[0076] 상기 다공성 탄소나노시트는 상기에서 설명한 바와 같이, 일정한 패턴으로 형성되면서, 균일한 공극직경을 가지는 복수의 공극을 포함하여, 상기에서 설명한 범위의 높은 비표면적을 가질 수 있으므로, 이를 포함하여 제조된 다공성 고분자-탄소나노시트가 향상된 에너지 저장공간을 가질 수 있어 선호될 수 있다.

- [0077] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 다공성 탄소나노시트의 표면에 기상증착중합법으로 전도성 고분자 코팅층을 형성하여, 높은 비표면적 및 우수한 전기 전도성을 가질 수 있다.
- [0078] 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 기상증착중합법으로 전도성 고분자 코팅층을 형성하므로, 다공성 탄소나노시트의 균일한 공극직경 및 일정한 패턴으로 배열된 복수의 공극을 유지하면서, 우수한 전기 전도성을 동시에 가질 수 있다.
- [0079] 본 개시의 일 양태로서, 상기 전도성 고분자는 폴리아닐린, 폴리피롤 및 폴리티오펜 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 또 다른 일 양태로는 폴리아닐린을 포함하거나, 또는 폴리아닐린을 단독으로 사용하는 것일 수 있다.
- [0080] 상기 폴리아닐린을 매우 우수한 산화/환원반응을 가지는 전도성 고분자로, 이를 포함하는 다공성 고분자-탄소나노시트의 전기 전도성을 현저히 향상시킬 수 있을 뿐 아니라, 기상증착중합법으로 상기에서 설명한 다공성 탄소나노시트의 균일한 공극직경을 저해하지 않으며, 전도성 고분자 코팅층을 형성할 수 있어 선호될 수 있으나, 제조되는 다공성 고분자-코팅층의 물성이 저해되는 것이 아니라면, 이를 반드시 제한하는 것은 아니다.
- [0081] 본 개시의 일 양태로서, 상기 전도성 고분자 코팅층은 두께가 0.1 내지 5 nm일 수 있으며, 또 다른 일 양태로는 0.1 내지 3 nm, 0.5 내지 3 nm 또는 1 내지 3 nm일 수 있다.
- [0082] 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 상기에서 설명한 범위로 매우 얇은 두께로 전도성 고분자 코팅층을 형성하여 하기에서 설명한 바와 같이, 다공성 탄소나노시트가 가지는 우수한 비표면적을 유지하면서, 높은 전기 전도성을 동시에 가질 수 있으므로, 이를 포함하여 제조된 에너지 전극 및 슈퍼커패시터는 더욱 향상된 성능을 가질 수 있다.
- [0083] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 총 질량에 대해서, 전도성 고분자 코팅층을 10 내지 50 중량%로 포함하는 것일 수 있으며, 또 다른 일 양태로는 10 내지 40 중량%, 20 내지 40 중량% 또는 25 내지 35 중량%로 포함하는 것일 수 있다.
- [0084] 상기 범위의 함량으로 전도성 고분자 코팅층을 포함하는 다공성 고분자-탄소나노시트는 높은 비표면적과 슈퍼커패시터의 전극으로 매우 유용한 전기 전도성을 동시에 가질 수 있어 선호될 수 있으나, 통상의 기술자가 인식 가능하고, 제조되는 다공성 탄소나노시트의 물성을 저해하는 것이 아니라면, 이를 반드시 제한하지 않는다.
- [0085] 상기 다공성 고분자-탄소나노시트의 전도성 고분자 코팅층의 함량은 X선 회절분석법(X-Ray Diffraction, XRD)으로 측정하였으나, 이는 통상의 기술자가 인식 가능한 측정방법으로 측정된 것이라면, 반드시 이를 제한하는 것은 아니다.
- [0086] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 평균공극직경이 상기 다공성 탄소나노시트 평균공극직경의 80 % 이상일 수 있으며, 또 다른 일 양태로는 85 % 이상, 90 % 이상 또는 95 % 이상일 수 있으며, 상한을 한정하는 것은 아니나, 100 % 미만 또는 99 % 이하일 수 있다.
- [0087] 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 상기에서 설명한 바와 같이, 다공성 탄소나노시트의 공극직경을 저해하지 않고 전도성 고분자 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0088] 즉, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 전도성 고분자 코팅층이 형성되어도, 다공성 탄소나노시트의 평균공극직경을 100 %로 하였을 때, 적어도 80 % 이상의 평균공극직경으로 유지될 수 있다.
- [0089] 상기 다공성 고분자-탄소나노시트의 평균공극직경 측정방법은 상기에 설명한 바와 같이, 다공성 탄소나노시트의 평균공극직경 측정방법과 동일하게 SEM 및 TEM으로 측정한 것일 수 있다.
- [0090] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 전도성 고분자 코팅층이 다공성 탄소나노시트의 공극에 부분적으로 증착되어 형성되고, 상기에서 설명한 다공성 탄소나노시트의 비표면적 100 %에 대해서, 10 내지 80 %의 비표면적을 가지는 것일 수 있다.
- [0091] 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 전도성 고분자 코팅층이 다공성 탄소나노시트의 공극에 부분적으로 증착되어 형성하므로, 다공성 탄소나노시트의 평균공극직경을 저해하지 않으면서도, 전도성 고분자를 전 면적으로 코팅할 수 있다.
- [0092] 즉, 상기 다공성 탄소나노시트의 공극에 증착된 전도성 고분자 코팅층은 다공성 탄소나노시트의 공극을 충전하여 코팅되는 것이 아닌, 공극의 표면에 매우 얇게 코팅되는 것일 수 있다.

- [0093] 본 개시의 또 다른 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 상기에서 설명한 다공성 탄소나노시트의 비표면적 100 %에 대해서, 10 내지 70 %일 수 있으며, 20 내지 70 % 또는 25 내지 70 %일 수 있다.
- [0094] 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 다공성 탄소나노시트의 공극을 유지하면서, 전도성 고분자가 공극에 균일하게 증착되어 전도성 고분자 코팅층을 형성하므로, 이를 포함하여 높은 비정전용량 및 우수한 전기전도성을 가지는 에너지 저장전극을 제공할 수 있다.
- [0095] 따라서 본 개시의 일 양태에 따른, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 상기에서 설명한, 균일한 공극직경 및 일정한 패턴의 다공을 가지는 다공성 탄소나노시트의 공극의 형태학적 이점을 저해하지 않으면서, 다공성 탄소나노시트 표면에 전도성 고분자 코팅층을 형성이 가능하므로, 이를 포함하여 우수한 비정전용량, 낮은 저항 및 빠른 응답시간 속도를 가지는 에너지 저장전극을 제조할 수 있다.
- [0096] 이하, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트 제조방법에 대해서 설명한다.
- [0097] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 하기 식 2로 표시되는 결정입경 오차가 50 내지 150 %인 복수의 산화철을 포함하는 산화철-탄소나노시트를 산 처리하여 다공성 탄소나노시트를 제조하는 단계 및 상기 다공성 탄소나노시트의 표면에 전도성 고분자 단량체를 기상증착중합하여 전도성 고분자 코팅층을 형성하는 단계를 포함하여 제조되는 것일 수 있다.
- [0098] [식 2]
- $$\text{결정입경오차}(\%) = \frac{D_n}{D_{ave}} \times 100$$
- [0099]
- [0100] (상기 식 2에서, D_{ave} 는 1 내지 n개 산화철의 입경을 측정하여 계산된 평균입경이고, D_n 은 1 내지 n개의 산화철 중, 평균입경과 입경차이가 최대인 산화철의 입경이다.)
- [0101] 상기 산화철-탄소나노시트는 상기에서 설명한 식 2로 계산된 결정입경 오차를 가지는 균일한 평균입경의 복수의 산화철을 가질 수 있으며, 상기 산화철을 산 처리하여 제거하므로, 균일한 공극직경의 다공을 가지는 다공성 탄소나노시트를 제조할 수 있다.
- [0102] 또한 상기 균일한 공극직경의 다공을 가지는 다공성 탄소나노시트는 기상증착중합법으로 전도성 고분자 코팅층을 형성하므로, 다공성 탄소나노시트가 가지는 공극의 형태적 물성을 유지하며, 높은 전기 전도성을 가지는 다공성 고분자-탄소나노시트를 제조할 수 있다.
- [0103] 하기 도 1은 본 개시의 일 양태에 따른, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트 제조방법을 간략하게 나타낸 모식도이다.
- [0104] 하기 도 1을 참조하면, 본 개시의 일 양태에 따른 상기 다공성 고분자-탄소나노시트 제조방법은 균일한 입경을 가지는 산화철이 형성된 산화철-탄소나노시트($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CS}$)를 제조할 수 있으며, 이를 산 처리하여 상기에서 설명한 바와 같이 매우 균일한 공극직경을 가지는 다공이 형성된 다공성 탄소나노시트(mCS)를 제조할 수 있다. 또한 상기 다공성 고분자-탄소나노시트 제조방법은 상기에서 제조된 다공성 탄소나노시트의 표면에 기상증착중합법으로 폴리ani린 코팅층을 형성한 다공성 고분자-탄소나노시트(mCS/PANI)를 제조할 수 있다.
- [0105] 따라서 본 개시의 일 양태에 따른, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트 제조방법은 종래의 기술 대비, 매우 균일한 공극직경의 다공을 가지는 다공성 탄소나노시트를 제조할 수 있으며, 다공성 탄소나노시트의 균일한 공극직경을 저해하지 않고, 전도성 고분자 코팅층을 형성한 다공성 고분자-탄소나노시트를 제조할 수 있다.
- [0106] 구체적인 상기 다공성 고분자-탄소나노시트 제조방법은 하기에서 설명한다.
- [0107] 본 개시의 일 양태로서, 상기 산화철-탄소나노시트는 철-올레이트 및 염화나트륨을 가열하여 제조되는 것일 수 있다.
- [0108] 상기 산화철-탄소나노시트는 철-올레이트가 코팅된 염화나트륨 결정이 고온에서 철-올레이트의 올레이트기가 탄화되고, 철-올레이트 복합체에 포함되는 철 이온이 반응하여, 균일한 입경을 가지는 산화철들이 격자모양으로 배치된 산화철-탄소나노시트를 제조할 수 있다.
- [0109] 본 개시의 일 양태로서, 상기 산화철-탄소나노시트는 철-올레이트 복합체만을 가열하여 제조될 수 있으나, 균일한 입경을 가지는 산화철을 형성하는 측면에서, 염화나트륨 및 철-올레이트를 혼합하여 가열하는 것이 선호될

수 있다.

- [0110] 본 개시의 일 양태로서, 상기 철-올레이트 복합체 제조방법은 철-올레이트 및 염화나트륨을 1:10 내지 1:50, 1:10 내지 1:40 또는 1:20 내지 1:40 중량비로 혼합되어 가열한 것일 수 있다.
- [0111] 상기 범위의 중량비로 철-올레이트 복합체 및 염화나트륨을 혼합하여 제조된 산화철-탄소나노시트는 균일한 입경을 가지는 복수의 산화철을 형성할 수 있으며, 일정한 패턴으로 다량의 산화철을 형성할 수 있어 선호될 수 있으나, 이를 반드시 제한하는 것은 아니다.
- [0112] 본 개시의 일 양태로서, 상기 철-올레이트는 통상의 기술자가 인식 가능한 것이라면, 이를 특별히 제한하는 것은 아니나, 염화철 수화물 및 나트륨-올레이트를 혼합용매에 용해, 교반 및 건조하여 수득되는 것일 수 있다.
- [0113] 상기 혼합용매는 매우 우수한 순도를 가지는 철-올레이트를 가지는 측면에서, 지방족 알코올, 물 및 지방족성 탄화수소 등을 혼합한 것일 수 있으며, 종게는 에탄올, 물 및 헥세인을 부피비 1:0.1:1 내지 1:1:2로 혼합한 것일 수 있으나, 제조되는 철-올레이트 복합체의 물성을 저해하는 것이 아니라면, 이를 반드시 제한하는 것은 아니다.
- [0114] 본 개시의 일 양태로서, 상기 산화철-탄소나노시트는 철-올레이트 및 염화나트륨을 혼합하여, 500 내지 1,000 °C에서 가열하는 것일 수 있으며, 또 다른 일 양태로는 500 내지 800 °C, 600 내지 700 °C 또는 650 내지 750 °C에서 가열하는 것일 수 있다.
- [0115] 상기 범위의 온도로 가열하여 제조된 산화철-탄소나노시트는 균일한 입경 및 격자형태의 일정한 패턴으로 복수의 산화철이 형성될 수 있어 선호될 수 있으나, 이를 산 처리하여 제조되는 다공성 탄소나노시트의 물성을 저해하는 것이 아니라면, 이를 반드시 제한하는 것은 아니다.
- [0116] 또한 상기 산화철-탄소나노시트를 제조하기 위한, 철-올레이트 및 염화나트륨의 혼합물 가열은 승온속도 5 내지 10 °C/min 또는 7 내지 10 °C/min로 3 내지 6 시간을 가열하는 것이, 더욱 균일한 입경을 가지고, 규칙적으로 배열된 복수의 산화철을 형성할 수 있어 선호될 수 있으나, 본 개시에서 목표로 물성을 가지는 다공성 탄소나노시트를 제조할 수 있으면, 이를 반드시 제한하지 않는다.
- [0117] 본 개시의 일 양태로서, 상기 산화철-탄소나노시트는 철-올레이트 및 염화나트륨을 가열하여 제조한 후, 물로 세척하여 잔류한 염화나트륨을 세척하고, 건조하여 물을 제거하는 것일 수 있다.
- [0118] 상기 세척 및 건조를 더 포함하여 제조된 산화철-탄소나노시트는 더욱 우수한 순도를 가질 수 있어 선호될 수 있으나, 반드시 이를 제한하는 것은 아니다.
- [0119] 하기 도 3은 본 개시의 일 양태의 상기 산화철-탄소나노시트를 SEM(Scanning Electron Microscope) 및 TEM(Transmission Electron Microscope)으로 촬영한 사진이다.
- [0120] 하기 도 3을 참조하면, 본 개시의 일 양태에 따른, 상기 산화철-탄소나노시트는 매우 균일한 입경을 가지는 복수의 산화철이 매우 규칙적인 격자형태로 배열된 것을 확인할 수 있으며, 특히 하기 도 3의 TEM(c)사진을 보면, 복수의 산화철이 0.29 nm의 거리로 일정하게, 각각의 산화철이 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0121] 이로써, 상기 산화철-탄소나노시트는 산 처리되어, 균일한 입경을 가지고, 규칙적으로 배열된 산화철이 제거되면서, 매우 우수한 공정성으로도, 탄소의 붕괴로 인한 공극의 균열이 없는 매우 균일한 공극직경 및 복수의 공극이 일정하게 배치된 다공성 탄소나노시트를 제조할 수 있다.
- [0122] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 탄소나노시트를 제조하는 단계에서, 산화철-탄소나노시트의 산 처리에 사용되는 산은 염산 및 질산을 포함하는 것일 수 있으며, 종게는 염산 및 질산을 1:0.1 내지 1로 혼합, 1:0.3 내지 1:0.5로 혼합된 것일 수 있으며, 왕수를 사용하는 것이 선호될 수 있다.
- [0123] 상기 왕수는 산화철-탄소나노시트에 포함된 산화철의 용해성이 우수하여, 산화철을 빠르게 완전히 용해할 수 있어 선호될 수 있으나, 산화철의 용해가 가능한 것이라면, 이를 특별히 제한하는 것은 아니다.
- [0124] 본 개시의 일 양태로서, 상기 산화철-탄소나노시트를 산 처리하여 제조된 다공성 탄소나노시트는 산화철이 전혀 포함하지 않는 것일 수 있다.
- [0125] 상기 산화철-탄소나노시트는 형성된 산화철을 산 처리하여, 완벽하게 식각할 수 있으므로, 제조된 다공성 탄소나노시트가 균일한 공극직경 및 일정한 패턴으로 형성된 복수의 공극을 형성할 수 있으며, 표면 상에 우수하게 전도성 고분자 코팅층을 형성할 수 있어 선호될 수 있다.

- [0126] 상기 다공성 탄소나노시트는 하기 실시예에서 더욱 자세히 설명하겠으나, 적외선 분광법, 라만 분광법 및 X-선 광전자 분석법으로 측정하여, 산화철이 전혀 검출되지 않는 것을 확인하였다.
- [0127] 상기 산화철-탄소나노시트는 형성된 산화철을 완전히 식각하기 위해서, 산화철-탄소나노시트를 산에 5 내지 10 일 동안 담지하는 것일 수 있으며, 또는 5 내지 7일 동안 담지하는 것일 수 있으나, 산화철이 완전히 식각되는 것이라면, 이를 특별히 제한하는 것은 아니다.
- [0128] 하기 도 2를 보면, 상기 산화철-탄소나노시트는 FT-IR 스펙트럼(a), 라만 스펙트럼(b) 및 XPS 스펙트럼(c)에서 모두 산화철 피크가 검출되었으나, 상기 다공성 탄소나노시트 및 다공성 고분자-탄소나노시트는 산화철 피크가 검출되지 않았고, 특히 상기 다공성 고분자-탄소나노시트에서 폴리아닐린이 검출된 것을 확인할 수 있다.
- [0129] 이로써, 상기 다공성 탄소나노시트는 산화철-탄소나노시트의 산화철을 완벽하게 식각하여, 산화철이 전혀 포함되지 않는 것을 확인할 수 있다.
- [0130] 하기 도 4는 본 개시의 일 양태에 따른, 상기 다공성 탄소나노시트를 SEM으로 촬영한 사진(c) 및 TEM으로 촬영한 사진(d)이다.
- [0131] 본 개시의 일 양태로서, 상기 전도성 고분자 코팅층을 형성하는 단계는 상기기에서 설명한 다공성 탄소나노시트의 표면에 전도성 고분자 단량체를 기상증착중합(Vapor Deposition Polymerization, VDP)하여 전도성 고분자 코팅층을 형성하는 것일 수 있다.
- [0132] 상기 전도성 고분자 코팅층을 형성하는 단계는 전도성 고분자 단량체를 증착할 수 있는 것이라면, 특별히 제한하는 것은 아니며, 비제한적인 일 예로, iCVD(Initiated Chemical Vapor Deposition) 또는 oCVD(Oxidative Chemical Vapor Deposition)도 사용할 수 있으나, 전도성 고분자 단량체의 우수한 증착중합 반응성을 가지는 VDP가 더욱 선호될 수 있다.
- [0133] 본 개시의 일 양태로서, 상기 전도성 고분자코팅층을 형성하는 단계는 다공성 탄소나노시트를 FeCl_3 에 담지하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0134] 상기 기상증착중합(Vapor Deposition Polymerization, VDP)하여 전도성 고분자코팅층을 형성하는 단계는 전도성 고분자 단량체를 증합할 수 있는 산화물이면, 특별히 제한하는 것은 아니나, 전도성 고분자 단량체의 증합성이 우수하고, 다공성 탄소나노시트의 Fe이온을 균일하게 흡착할 수 있는 FeCl_3 을 사용하는 것이 더욱 선호될 수 있다.
- [0135] 상기 기상증착중합법은 진공환경에서 전도성 고분자 단량체를 투입하여, 50 내지 80 $^{\circ}\text{C}$ 또는 50 내지 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3 시간 반응하는 것일 수 있으나, 통상의 기술자가 인식 가능하고, 제조되는 다공성 고분자-탄소나노시트의 물성을 저해하는 것이 아니라면, 이를 반드시 제한하는 것은 아니다.
- [0136] 본 개시의 일 양태로서, 상기 전도성 고분자 단량체는 기상증착중합되어 높은 전도성을 가지는 것이라면, 특별히 제한하는 것은 아니나, 아닐린, 피롤 및 티오펜에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 또 다른 일 양태로는 아닐린을 포함하거나, 또는 일정한 기상증착중합의 공정성을 가지는 측면에서, 아닐린을 단독으로 사용하는 것이 선호될 수 있다.
- [0137] 하기 도 5는 본 개시의 일 양태에 따른, 상기 다공성 탄소나노시트의 표면에 기상증착중합법으로 전도성 고분자 코팅층이 형성된 다공성 고분자-탄소나노시트를 SEM 및 TEM으로 촬영한 사진이다.
- [0138] 하기 도 5를 참조하면, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 다공성 탄소나노시트의 균일한 공극직경 및 격자형으로 일정한 패턴으로 형성된 다공의 형태적 특성을 유지하며, 전도성 고분자 코팅층이 균일하게 증착되어 형성한 것을 확인할 수 있다.
- [0139] 따라서 상기 다공성 탄소나노시트는 일정한 평균입경을 가지고, 격자형으로 일정한 패턴으로 분산되어 있는 산화철-탄소나노시트를 제조하고, 이를 산처리 하여, 균일한 공극직경 및 일정하게 배치된 다공이 형성된 다공성 탄소나노시트를 제조할 수 있다.
- [0140] 또한 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 다공성 탄소나노시트의 균일한 공극직경 및 일정하게 배치된 공극의 우수한 비표면적을 유지하며, 전도성 고분자 코팅층을 형성할 수 있으므로, 종래의 전극 소재의 높은 비표면적 및 높은 전기 전도성을 동시에 가지기 어려운 한계점을 해결하여, 이를 포함하여 높은 성능을 가지는 에너지 저장전극을 제공할 수 있다.

- [0141] 본 개시의 일 양태로는 상기 다공성 고분자-탄소나노시트를 포함하는 에너지 저장전극을 제공할 수 있으며, 또 다른 일 양태로서 다공성 고분자-탄소나노시트는 슈퍼커패시터의 전극소재로 유용하게 사용할 수 있다.
- [0142] 이하는 상기 다공성 고분자-탄소나노시트를 에너지 저장전극으로 사용할 때의 전극성능을 설명한다.
- [0143] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 단일전극의 전극성능을 측정하기 위해서, 하프-셀 측정방법(3전극 시험)을 사용하여 측정하였다.
- [0144] 상기 하프-셀 측정은 하기 실시예에서 더욱 자세히 기술하겠으나, 1M 농도의 H_2SO_4 또는 KOH 전해질 용액에서, 백금 와이어를 상대 전극 및 Ag/AgCl을 기준전극으로 하여 측정하였다.
- [0145] 또한 상기 하프-셀 측정에서, 측정전극은 N-메틸 피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone)에 다공성 고분자-탄소나노시트, 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF) 및 카본블랙을 포함하여 전극합재를 제조한 후, 니켈메쉬 집전체에 코팅하여 제조되었다.
- [0146] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 하프-셀의 전극으로 적용하여, 0.5 A/g 전류밀도에서 측정된 비정전용량이 300 F/g 이상일 수 있으며, 종계는 350 F/g 이상, 더욱 종계는 400 F/g 이상, 450 F/g 이상 또는 460 F/g 이상일 수 있으며, 상한을 한정하는 것은 아니나, 500 F/g 이하일 수 있다.
- [0147] 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 하프-셀의 전극에서 우수한 비정전용량을 가지는 것을 확인하였으며, 이는 상기 다공성 고분자-탄소나노시트를 전극소재로 포함하는 에너지 저장전극이 종래의 활성탄을 전극소재로 사용한 에너지 저장전극 대비 많은 에너지를 저장할 있는 것을 시사할 수 있다.
- [0148] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 하프-셀 전극으로 적용하여, 0.5 A/g 전류밀도에서 측정된 비정전용량에 대해서, 5 A/g 전류밀도에서 측정된 비정전용량이 60 % 이상일 수 있으며, 종계는 65 % 이상, 더욱 종계는 70 % 이상 또는 73 % 이상일 수 있으며, 상한을 한정하는 것은 아니나, 80 % 이하일 수 있다.
- [0149] 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 하프-셀 전극에서, 높은 전류밀도를 가져도, 높은 비정전용량을 유지할 수 있다. 따라서 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 하프-셀 전극에서 종래의 활성탄을 전극소재로 사용한 에너지 저장전극 대비, 높은 출력으로 에너지를 송출하여도, 우수한 에너지 저장성능을 가질 수 있다.
- [0150] 본 개시의 일 양태로는, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트를 대칭형 슈퍼커패시터의 전극으로 적용하여 전극의 성능을 측정하였다.
- [0151] 상기 대칭형 슈퍼커패시터의 전극은 하기 실시예에서 더욱 상세히 설명하겠으나, 두개의 다공성 고분자-탄소나노시트를 준비하고, 상기 두개의 다공성 고분자-탄소나노시트 사이에 PVA/ H_2SO_4 겔 전해질을 배치하여 측정하였다.
- [0152] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 대칭형 슈퍼커패시터의 전극으로 적용하여 0.5 A/g 전류밀도에서 측정된 비정전용량이 90 F/g 이상일 수 있으며, 종계는 95 F/g 이상, 100 F/g 이상, 더욱 종계는 105 F/g 이상 또는 110 F/g 이상일 수 있으며, 상한을 한정하는 것은 아니나, 120 F/g 이하 또는 115 F/g 이하일 수 있다.
- [0153] 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 대칭형 슈퍼커패시터의 전극으로 적용하여 최대 이론 비정전용량과 근사한 비정전용량을 가질 수 있으며, 이는 일반적인 활성탄을 전극소재로 사용한 종래의 대칭형 슈퍼커패시터 대비, 높은 비정전용량을 가지므로, 다량의 에너지를 저장할 수 있다.
- [0154] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 대칭형 슈퍼커패시터의 전극으로 적용하여, 하기 조건의 전기화학 임피던스 측정법(EIS)으로 측정된 전기저항이 5 Ω 이하일 수 있으며, 종계는 4 Ω 이하, 더욱 종계는 3 Ω 이하일 수 있으며, 하한을 한정하는 것은 아니나, 1 Ω 이상 또는 2 Ω 이상일 수 있다
- [0155] (1) 주파수: 0.012 내지 8,000 Hz
- [0156] (2) 교류전압진폭: 10 mV
- [0157] 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 전기 전도성이 매우 높아, 대칭형 슈퍼커패시터의 전극으로 적용하여 상기에서 설명한 범위의 전기 저항성을 가질 수 있으므로, 에너지 이송 중의 손실을 최소화할 수 있다.
- [0158] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 상기에서 설명한 전기저항성 측정방법과 동일하게 하여 측정된 응답시간 상수가 5 초 이하일 수 있으며, 종계는 4 초 이하, 더욱 종계는 3 초 이하 또는 2.7 초

이하일 수 있으며, 하한을 한정하는 것은 아니나, 0.5 초 이상 또는 1 초 이상일 수 있다.

[0159] 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 균일한 공극직경 및 일정하게 배치된 공극을 가질 뿐 아니라, 전도성 고분자 코팅층이 매우 얇게 배치되어 있으므로, 이를 전극소재로 포함하는 에너지 저장전극은 매우 빠른 에너지 전환율을 가지므로, 효율적인 에너지 저장이 가능할 수 있다.

[0160] 본 개시의 일 양태로서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 대칭형 슈퍼커패시터의 전극으로 적용하여, 0.5 A/g의 전류밀도에 1,000 회 연속 가동 후, 측정된 비정전용량 유지율이 70 % 이상일 수 있으며, 종계는 75 % 이상, 더욱 종계는 80 % 이상일 수 있으며, 상한을 한정하는 것은 아니나, 90 % 이하일 수 있다.

[0161] 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 연속적으로 충방전하여도, 비정전용량의 유지율이 우수하여, 이를 전극소재로 포함하는 에너지 저장전극은 우수한 사이클 수명을 가질 수 있다.

[0162] 따라서, 상기 다공성 고분자-탄소나노시트는 상기에서 설명한 복수의 공극의 형태학적 이점 및 기상증착중합법으로 형성된 전도성 고분자 코팅층이 얇고 균일하게 형성함으로써, 이를 포함하여 높은 비정전용량 및 우수한 전기 전도성을 동시에 가지는 슈퍼커패시터의 전극으로 유용하게 사용할 수 있다.

[0163] 이하 실시예를 통해 본 개시를 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 개시를 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다. 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 또한, 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고, 본 개시를 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0165] [측정방법]

[0166] 1. 푸리에 변환 적외선 분광법(Fourier-transform infrared spectroscopy)

[0167] 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR; Thermo Scientific, Nicolet 6700 spectrometer)을 사용하여 측정하였다.

[0169] 2. 라만 분광법(Raman spectroscopy)

[0170] 라만 분광기(Raman, Horiba Jobin Yvon, LabRam Aramis spectrometer)를 사용하여 측정하였다.

[0172] 3. X-선 광전자 분석법(X-ray photoelectron spectroscopy)

[0173] X-선 광전자 분광기(XPS; Thermo-VG, Sigma Probe spectrometer)를 사용하여 측정하였다.

[0175] 4. 형태학적 특성 측정

[0176] 측정샘플을 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL사, JSM-6701F) 및 투과 전자현미경(TEM; JEOL, JEM-2100)를 사용하여 촬영하였다. 이후 FE-SEM 및 TEM으로 촬영한 이미지로부터 각 측정샘플의 $1,000,000 \text{ nm}^2$ 의 면적에 분포된 다공의 공극직경을 측정하여, 평균공극직경 및 하기 식 1로 계산된 공극직경 오차를 구하였다.

[0177] 또한 복수의 산화철을 포함하는 산화철-탄소나노시트도 $1,000,000 \text{ nm}^2$ 의 면적에 복수의 산화철의 입경을 측정하여, 산화철의 평균입경 및 하기 식 2로 계산된 평균입경 오차를 구하였다.

[0178] [식 1]

$$\text{공극직경오차(\%)} = \frac{P_n}{P_{ave}} \times 100$$

[0179] (상기 식 1에서, P_{ave} 는 1 내지 n개 공극의 직경을 측정하여 계산된 평균공극직경이고, P_n 은 1 내지 n개의 공극 중, 평균공극직경과 공극직경 차이가 최대인 공극의 직경이다.)

[0181] [식 2]

$$\text{결정입경오차(\%)} = \frac{D_n}{D_{ave}} \times 100$$

[0182] (상기 식 2에서, D_{ave} 는 1 내지 n개 산화철의 입경을 측정하여 계산된 평균입경이고, D_n 은 1 내지 n개의 산화철

중, 평균입경과 입경차이가 최대인 산화철의 입경이다.)

- [0185] 5. X선 회절법(X-Ray Diffraction, XRD)
- [0186] 측정샘플을 Cu K-alpha 방산선을 사용하여 작동하는 40 kV 및 40 mA로 작동하는 X선 회절계 측정기(Rigaku사, Smart Lab)을 사용하여 측정하였다.
- [0188] 6. BET(Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적 측정
- [0189] 측정샘플을 -196 °C의 액체 질소의 흡착을 이용한 비표면적 분석기(Micromeritics 사, ASAP 2010)을 사용하여. N₂-흡착 곡선을 구한 후, N₂-흡착 곡선으로부터 비표면적을 구하였다.
- [0191] 7. 3전극을 사용한 전기화학적 특성측정
- [0192] 전극물질 85 중량%, 카본블랙 10 중량% 및 중량평균분자량 534,000 g/mol의 폴리비닐리덴 플루오라이드 5 중량%를 혼합한 전극합제 1 g을 N-메틸 피롤리돈 0.2 mL에 혼합하여 나노시트 혼합물을 제조하였다. 제조된 나노시트 혼합물을 니켈 메쉬(Nilaco사, NI-318200)을 1 cm X 1 cm로 제단한 집전체 상에 코팅 및 건조하여 측정전극을 제조하였다. 이 후, H₂SO₄가 1 M로 포함된 전해질 용액 또는 산화철-탄소나노시트를 포함하는 측정전극은 KOH가 1 M로 포함된 전해질 용액에 제조된 측정전극을 배치하고, 상대 전극으로 백금 와이어 및 기준 전극으로 Ag/AgCl(E° =+0.222 V, vs SHE)를 배치하여 하프-셀을 제조하였다. 이후 제조된 하프-셀을 기준전극 Ag/AgCl와 전위차 0 내지 0.8 V 및 스캔속도 10 mV/s 내지 200 mV/s로 변동하면서 CV(Cyclic voltammetry) 곡선을 구하였고, 0.5 내지 5 A/g로 전류밀도를 변동하면서 GCD(Galvanostatic Charge-Discharge) 곡선을 구하였다.
- [0194] 8. 대칭형 슈퍼커패시터의 전기화학적 성능측정
- [0195] 중량평균분자량 92,000 g/mol 및 겹화도 99 % 이상의 폴리비닐알코올(Sigma-Aldrich 사, 상품번호 341584) 12 g을 70 °C의 증류수에서 12 시간 가열한 후, 진공오븐에서 소기 후에 사용하였다. 이후 소기된 PVA 용액을 유리 슬라이더에 도포 및 건조하여 필름을 제조하였고, 제조된 필름을 1 M 농도의 H₂SO₄ 수용액에 담구어 PVA/H₂SO₄ 겔 전해질을 제조하였다. 제조된 PVA/H₂SO₄ 겔 전해질의 양면에 하기 실시예 및 비교예에서 제조된 시트를 배치하여 대칭형 슈퍼커패시터를 제조하였다.
- [0196] 이후 제조된 대칭형 슈퍼커패시터를 기준전극 전위 0 내지 0.8 V 및 스캔속도 10 mV/s 내지 200 mV/s로 변동하면서 CV(Cyclic voltammetry) 곡선을 구하였고, 전류밀도 0.5 내지 5 A/g로 변동하면서 GCD(Galvanostatic Charge-Discharge) 곡선을 구하였다
- [0197] 또한 상기 대칭형 슈퍼커패시터는 10 mV 교류전압에서 0.012 내지 8,000 Hz의 주파수 범위 내에서 전기화학 임피던스 분광측정법(EIS)를 사용하여, 전기 저항값 및 응답시간 상수를 측정하였고, 0.5 A/g의 전류밀도에 1,000 회 연속 가동 후, 초기 비정전용량 대비하여 1,000 회 사이클 후, 비정전용량 유지율을 구하였다.
- [0199] [실시예 1]
- [0200] (산화철-탄소나노시트제조, Fe₂O₃/CS)
- [0201] 에탄올 3 mL, 탈이온수 2 mL 및 헥세인 5 mL의 혼합용매에 염화철(III) 육수화물(농도: 97 %) 0.36 g과 나트륨올레이트(농도 95 %) 1.22 g를 투입하고 충분히 교반하여 혼합용액을 제조하였다. 제조된 혼합용액을 65 °C에서 4 시간 동안 정치하여, 상등액을 추출하고, 분액 깔때기를 이용하여 탈이온수 5 mL로 3 회 세척 후, 회전증발기를 이용하여 용매를 증발시켜 Tris[(Z)-9-octadecenoic acid] iron(III) salt를 제조하였다. 이후 상기에서 제조된 Tris[(Z)-9-octadecenoic acid] iron(III) salt 0.3 g 및 NaCl 분말 10 g을 막자와 막자사발로 혼합한 후, 혼합물을 질소 흐름 하에 700 °C 까지 10 °C/min 승온 속도로 가열하였고, 700 °C에서 3시간 동안 온도를 유지하면서 추가 가열하였다. 가열의 종료 후, 20 °C의 온도에서 충분히 냉각한 후, 물을 사용하여 잔류한 NaCl을 세척하였다. 세척된 후 진공오븐에서 100 °C로 건조 후, 산화철-탄소나노시트를 제조하였다.
- [0202] (다공성 탄소나노시트 제조, mCS)
- [0203] 상기에서 제조된 산화철-탄소나노시트를 염산 3 mL 및 질산 1 mL를 혼합한 산성용액에 1 주일 동안 담구어 산화철을 완전히 용해하였다. 이후 8,000 rpm으로 5분 동안 원심분리한 후, 상등액을 제거하고 남은 침전물을 물로 충분히 세척하여 다공성 탄소나노시트를 제조하였다.

- [0204] (다공성 고분자-탄소나노시트 제조, mCS/PANI)
- [0205] 상기에서 제조된 다공성 탄소나노시트 0.2 g을 1M 농도의 FeCl_3 15 mL에 첨가후, 2 시간 동안 교반하였다. 이후 FeCl_3 이 충분히 적셔진 다공성 탄소나노시트를 8,000 rpm으로 10분 동안 원심분리하고 물로 3회 세척한 뒤, 진공오븐에서 60 °C의 온도로 12 시간 충분히 건조하였다. 이후 상기에서 Fe 이온이 흡착된 다공성 탄소나노시트를 모노머 저장부가 장착된 진공챔버에 배치하였다. 이후 아닐린 0.1 mL을 모노머 저장부에 주입하였다. 이후 상기 Fe이온이 흡착된 다공성 탄소나노시트가 배치된 진공챔버를 진공상태로 만든 후, 60 °C에서 6 시간 동안 기화된 아닐린을 조금씩 흘려보내 다공성 탄소나노시트의 표면에 폴리아닐린 코팅층이 형성된 다공성 고분자-탄소나노시트를 제조하였다.
- [0207] [실시예 2]
- [0208] 상기 실시예 1에서 아닐린을 대체하여 피롤을 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 다공성 고분자-탄소나노시트를 제조하였다.
- [0210] [실시예 3]
- [0211] 상기 실시예 1에서 아닐린을 대체하여 티오펜을 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 다공성 고분자-탄소나노시트를 제조하였다.
- [0213] [실시예 4]
- [0214] 상기 실시예 1에서, NaCl을 사용하지 않고 Tris[(Z)-9-octadecenoic acid] iron(III) salt 1 g을 사용하여 산화철-탄소나노시트를 제조하는 것을 제외하고는 동일하게 다공성 고분자-탄소나노시트를 제조하였다.
- [0216] [비교예 1]
- [0217] 상기 실시예 1에서 상기에서, 다공성 탄소나노시트의 표면에 기상증착중합법을 사용하지 않고, 폴리아닐린 (Sigma-Aldrich 사, 중량평균분자량 5,000 g/mol)을 N-메틸-2-피롤리돈에 용해한 용액(농도 30 중량%)를 다공성 탄소나노시트의 표면에 20 nm로 도포 및 건조하여 다공성 고분자-탄소나노시트를 제조하였다.
- [0219] [비교예 2]
- [0220] 평균입경이 13.0 μm 인 활성탄(CEP17)을 사용하였다.
- [0222] **실험예 1. 실시예 1에서 제조된 다공성 고분자-탄소나노시트의 물성 측정**
- [0223] 상기 실시예 1의 산화철-탄소나노시트($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CS}$), 다공성 탄소나노시트(mCS) 및 다공성 고분자-탄소나노시트(폴리아닐린 고분자 코팅층 형성, mCS/PANI)를 상기 측정방법으로 측정하여, 다공성 고분자-탄소나노시트와 중간물질인 산화철-탄소나노시트 및 다공성 탄소나노시트의 물성을 비교하였다.
- [0224] (1) 상기 실시예 1의 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CS}$, mCS 및 mCS/PANI를 상기 푸리에 변환 적외선 분광법, 라만 분광법 및 X-선 광전자 분석법을 측정하여 하기 도 2에 나타내었다.
- [0225] (2) 상기 실시예 1의 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CS}$ 를 SEM 및 TEM으로 촬영하여 하기 도 3에 나타내었고, 측정된 산화철의 평균입경 및 평균입경 오차를 하기 표 1에 나타내었다. 실시예 1의 mCS를 SEM 및 TEM으로 촬영하여 하기 도 4에 나타내었고, 실시예 1의 mCS/PANI를 SEM 및 TEM으로 촬영하여 하기 도 5에 나타내었으며, mCS 및 mCS/PANI의 각각의 평균공극직경 및 공극직경 오차를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0226] (3) 상기 실시예 1에서 제조되는 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CS}$, mCS 및 mCS/PANI의 XRD 측정 결과는 하기 도 6에 나타내었다.
- [0227] (4) 상기 실시예 1에서 제조되는 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CS}$, mCS 및 mCS/PANI의 BET 표면적 측정결과는 하기 도 7 및 하기 표 1에 나타내었다.
- [0228] (5) 상기 실시예 1에서 제조되는 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CS}$ 를 하프-셀의 전극으로 포함할 때의 CV 곡선로부터 계산된 비정전용량 그래프 및 GCD 곡선으로부터 계산된 비정전용량을 하기 도 8에 나타내었고, 0.5 A/g 전류밀도에서 측정된 비정전용량을 하기 표 1에 나타내었다.
- [0229] (6) 상기 실시예 1에서 제조되는 mCS를 하프-셀의 전극으로 포함할 때의 CV 곡선으로부터 계산된 비정전용량 그

래프 및 GCD 곡선으로부터 계산된 비정전용량을 하기 도 9에 나타내었고, 0.5 A/g 전류밀도에서 측정된 비정전용량을 하기 표 1에 나타내었다.

- [0230] (7) 상기 실시예 1에서 제조되는 mCS를 하프-셀의 전극으로 포함할 때의 CV 곡선으로부터 계산된 비정전용량 그래프 및 GCD 곡선으로부터 계산된 비정전용량을 하기 도 10에 나타내었고, 0.5 A/g 전류밀도에서 측정된 비정전용량을 하기 표 1에 나타내었다.
- [0231] (8) 상기 실시예 1에서 제조되는 mCS를 대칭형 슈퍼커패시터의 전극으로 포함할 때의 CV 곡선로부터 계산된 비정전용량 그래프 및 GCD 곡선으로부터 계산된 비정전용량을 하기 도 11에 나타내었고, 0.5 A/g 전류밀도에서 측정된 비정전용량을 하기 표 1에 나타내었다.
- [0232] (9) 상기 실시예 1에서 제조되는 mCS/PANI를 대칭형 슈퍼커패시터의 전극으로 포함할 때의 CV 곡선으로부터 계산된 비정전용량 그래프 및 GCD 곡선으로부터 계산된 비정전용량을 하기 도 12에 나타내었고, 0.5 A/g 전류밀도에서 측정된 비정전용량을 하기 표 1에 나타내었다.
- [0233] (10) 상기 실시예 1에서 제조되는 mCS 및 mCS/PANI를 대칭형 슈퍼커패시터의 전극으로 적용하고, 전기화학 임피던스 분광측정법(EIS)를 사용하여, 측정된 결과를 나타내었고, 구체적으로 하기 도 12에 직렬 전기 저항을 보여주는 나이퀴스트 플롯(a), 장치의 보드 위상각에 대한 주파수 값 그래프(b), 주파수 범위에서 비정전용량의 실수부 그래프(c) 및 주파수 범위에서 비정전용량의 허수부 그래프와 응답 시간상수를 나타낸 그래프(d)를 나타낸 것이다. 또한 상기 mCS 및 mCS/PANI를 대칭형 슈퍼커패시터의 전극으로 적용하여, 측정된 전기저항 및 응답시간상수를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0235]

	평균공극직경 (nm)	공극직경 오차범위 (%)	비표면적 (m ² /g)	하프-셀	대칭형 슈퍼커패시터		
				비정전용량 (F/g)	비정전용량 (F/g)	전기저항 (Ω)	응답시간 상수 (s)
Fe ₂ O ₃ /CS	40 (평균입경)	105	10.8	40.9	-		
mCS	40	106	161.2	101.0	21.9	8.4	7.7
mCS/PANI	38	107.5	46.1	469.1	107.9	2.7	0.63
Fe ₂ O ₃ /CS: 산화철-탄소나노시트							
mCS: 다공성 탄소나노시트							
mCS/PANI: 다공성 고분자-탄소나노시트							

[0236] 하기 도 2의 FT-IR 스펙트럼(a)을 확인하면, 실시예 1의 산화철-탄소나노시트에서 관측되는 1,677 cm⁻¹, 1,055 cm⁻¹ 및 867 cm⁻¹의 산화철의 스펙트럼을 관찰할 수 있으나, 실시예 1의 다공성 탄소나노시트 및 실시예 1의 다공성 고분자-탄소나노시트의 FT-IR 측정 스펙트럼에서 산화철의 스펙트럼을 관측하지 못하였다. 이는 실시예 1에서 시행된 염산 및 질산의 혼합 산 처리로 산화철이 완벽하게 제거된 것을 시사하는 것일 수 있다.

[0237] 또한 실시예 1의 산화철-탄소나노시트는 하기 도 2의 라만-피크(b)에서, 1,580 cm⁻¹ 및 1,350 cm⁻¹에서 산화철의 스펙트럼이 관측되었고, 하기 도2의 XPS 스펙트럼(c)에서 13.4 eV의 2p_{3/2}(711.7 eV) 및 2p_{1/2}(725.1 eV) 스핀-궤도 분할로 표시되는 Fe 2p 피크와, 716.8 eV 및 730.2 eV의 위성 피크는 Fe₂O₃ 표면 피크가 나타났으나, 실시예 1의 다공성 탄소나노시트 및 실시예 1의 다공성 고분자-탄소나노시트의 라만 스펙트럼 및 XPS 스펙트럼에서는 산화철 피크가 나타나지 않았다.

[0238] 따라서 상기 실시예 1의 다공성 고분자-탄소나노시트는 하기 도 2의 FT-IR, 라만 및 XPS 측정 스펙트럼을 확인하면, 산화철이 완벽히 제거되어 우수한 다공성을 가질 수 있다. 또한 하기 도 2를 참조하면, 상기 실시예 1의 다공성 고분자-탄소나노시트는 폴리아닐린 피크가 관측되었으므로, 다공성 탄소나노시트의 표면상에 폴리아닐린 코팅층이 잘 형성된 것을 확인하였다.

[0239] 하기 도 3을 보면, 상기 실시예 1에서 제조된 산화철-탄소나노시트는 SEM(a) 및 TEM(b)을 보면, 매우 균일한 입경을 가지는 복수의 산화철이 형성된 것을 확인할 수 있다. 또한 하기 도 3에서 더욱 높은 배율로 촬영된 실시예 1의 산화철-탄소나노시트 TEM 이미지(c)를 보면, 산화철이 균일한 입경을 가질 뿐 아니라, 각각의 산화철이

격자패턴으로 일정한 간격으로 배치된 것을 확인할 수 있다.

[0240] 따라서 상기 표 1을 보면, 실시예 1의 산화철-탄소나노시트의 평균입경이 40 nm 이면서, 입경 오차가 105 %로 매우 균일하게 형성되므로, 산화철을 식각하여 제조된 다공성 탄소나노시트는 평균공극이 40 nm이고, 공극직경 오차가 106 %로 균일한 공극직경을 가지는 복수의 공극이 잘 형성된 것을 확인하였다.

[0241] 또한 상기 표 1에서, 실시예 1의 다공성 고분자-탄소나노시트는 SEM 및 TEM으로 관측된 폴리아닐린 코팅층과 다공성 탄소나노시트 평균공극직경과의 차로 계산될 때, 0.1 내지 3 nm의 폴리아닐린 코팅층이 형성되어, 다공성 탄소나노시트와의 평균공극직경과 비교하면 평균공극직경이 크게 감소되지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0242] 상기 표 1에서, 비표면적을 확인하면, 실시예 1에서 제조된 다공성 고분자-탄소나노시트는 다공성 탄소나노시트의 균일한 공극직경을 저해하지 않고, 공극에 증착(공극 내부에 폴리아닐린 코팅층 형성)되는 것을 확인할 수 있다. 즉, 실시예 1에서 제조된 다공성 고분자-탄소나노시트는 전도성 고분자 코팅층을 포함하지 않는 다공성 탄소나노시트의 비표면적 대비, 10 내지 80 %의 비표면적을 가질 수 있는 것을 확인하였다.

[0243] 또한 상기 실시예 1의 다공성 고분자-탄소나노시트는 하기 도 5를 보면, 폴리아닐린이 공극에 증착되어 형성된 것을 보다 명확하게 확인할 수 있다. 하기 도 6의 XRD 스펙트럼에서, 실시예 1의 다공성 고분자-탄소나노시트는 규칙적으로 배열되고, 균일한 공극직경을 가지는 복수의 공극에 균일하게 폴리아닐린이 증착되므로, 폴리아닐린 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0244] 상기 표 1을 보면, 실시예 1의 다공성 고분자-탄소나노시트는 하프-셀의 전극으로 사용될 때, 300 F/g 이상의 매우 높은 비정전용량을 가지고, 대칭형 슈퍼커패시터의 전극으로 사용되어도, 비정전용량이 90 F/g을 가지는 것을 확인하였다.

[0245] 또한 하기 도 8 내지 도 11의 하프-셀 CV 곡선 및 GCD 곡선과 도 11 및 도 12의 CV 곡선 및 GCD 곡선을 확인하면, 실시예 1에서 제조된 다공성 고분자-탄소나노시트는 높은 비표면적을 가지면서, 동시에 우수한 높은 전기 전도성을 가지므로, 짧은 전해질 확산으로 인한, 빠른 전하 이동이 가능한 것을 확인할 수 있다.

[0246] 특히 상기 표 1 및 하기 도 13을 보면, 실시예 1의 다공성 고분자-탄소나노시트는 전기화학 임피던스 분광측정법(EIS)으로 측정된 결과에서, 낮은 전기 저항성 및 빠른 응답시간 상수를 가지므로, 빠른 에너지 이동성을 가지는 것을 확인하였다.

[0248] 실험예 2. 실시예 및 비교예 대비

[0249] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 다공성 고분자-탄소나노시트와 종래의 기술로 활성탄을 사용한 비교예 2를 전극물질로 사용하여, 상기의 측정방법으로 측정하고, 그 물성을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0251]

	평균 공극직 경 (nm)	공극직경 오차범위 (%)	비표면적 (m ² /g)	하프-셀	대칭형 슈퍼커패시터			
				비정전용 량 (F/g)	비정전용 량 (F/g)	전기 저항 (Ω)	응답시간 상 수 (s)	1,000 cycle 비정전용량유지 율 (%)
실시예 1	38	107.5	46.1	469.1	107.9	2.7	0.63	82
실시예 2	35	110.1	44.7	442.4	98.4	3.8	0.87	78
실시예 3	37	108.4	45.5	452.5	101.4	3.6	0.82	75
실시예 4	32	140.8	20.4	301.4	90.1	5.0	4.97	70
비교예 1	14	124.4	4.1	150.1	32.4	16.8	15.8	58
비교예 2	측정불가	측정불가	12,000	120.4	21.4	31.4	12.47	49

[0252] 상기 표 2에서, 실시예 1 내지 4의 다공성 고분자-탄소나노시트는 균일한 공극직경을 가지고, 전도성 고분자가 공극에 증착되어 코팅층을 형성하므로, 높은 비정전용량 및 높은 비정전용량 유지율을 가지면서, 낮은 전기 저항성 및 짧은 응답시간 상수를 가지는 것을 확인하였다.

[0253] 이에 반해 상기 표 2에서, 비교예 1의 다공성 고분자-탄소나노시트는 다공성 탄소나노시트에 전도성 고분자를 도포하여 코팅되었으므로, 공극직경이 실시예 대비 매우 감소하였고, 특히 비표면적도 매우 감소하였으며, 이를 포함하여 제조된 에너지 저장전극도 실시예 1 내지 4 대비, 비정전용량 및 비정전용량 유지율이 매우 낮고, 전

기 저항성 및 응답시간 상수도 매우 높은 것을 확인하였다.

[0254] 또한 상기 표 2에서, 비교예 2는 활성탄을 사용한 종래의 에너지 저장전극의 전극성능을 측정한 결과, 활성탄이 매우 높은 비표면적을 가지나, 매우 낮은 비정전용량과 전기 저항성 및 느린 응답시간 상수를 가지는 것을 확인하였다.

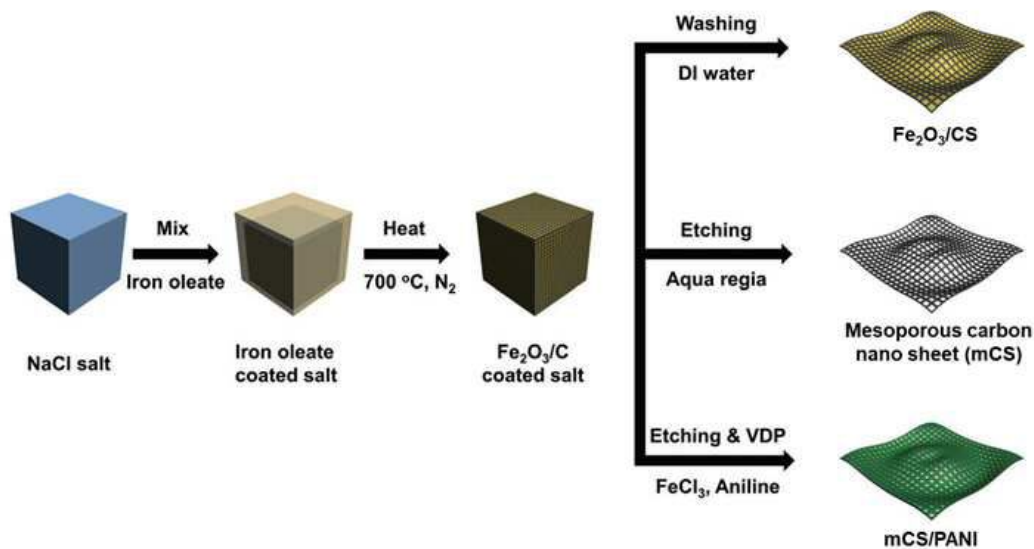
[0255] 따라서 본 개시의 다공성 고분자-탄소나노시트는 균일한 공극직경 및 격자패턴으로 일정하게 배치된 다공을 가지는 다공성 탄소나노시트 및 상기 다공성 탄소나노시트의 표면에 전도성 고분자를 기상증착중합법으로 코팅하여, 상기에서 설명한 공극의 우수한 형태학적 물성을 유지하며, 전도성 고분자 코팅층을 형성함으로써, 이를 전극 물질로 포함한 에너지 저장전극은 높은 비정전용량을 가질 수 있을 뿐 아니라, 낮은 전기 저항성 및 짧은 응답시간을 가질 수 있어, 차세대 슈퍼커패시터의 전극소재로 유용하게 사용할 수 있다.

[0256] 이상과 같이 본 개시에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 개시의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 개시가 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

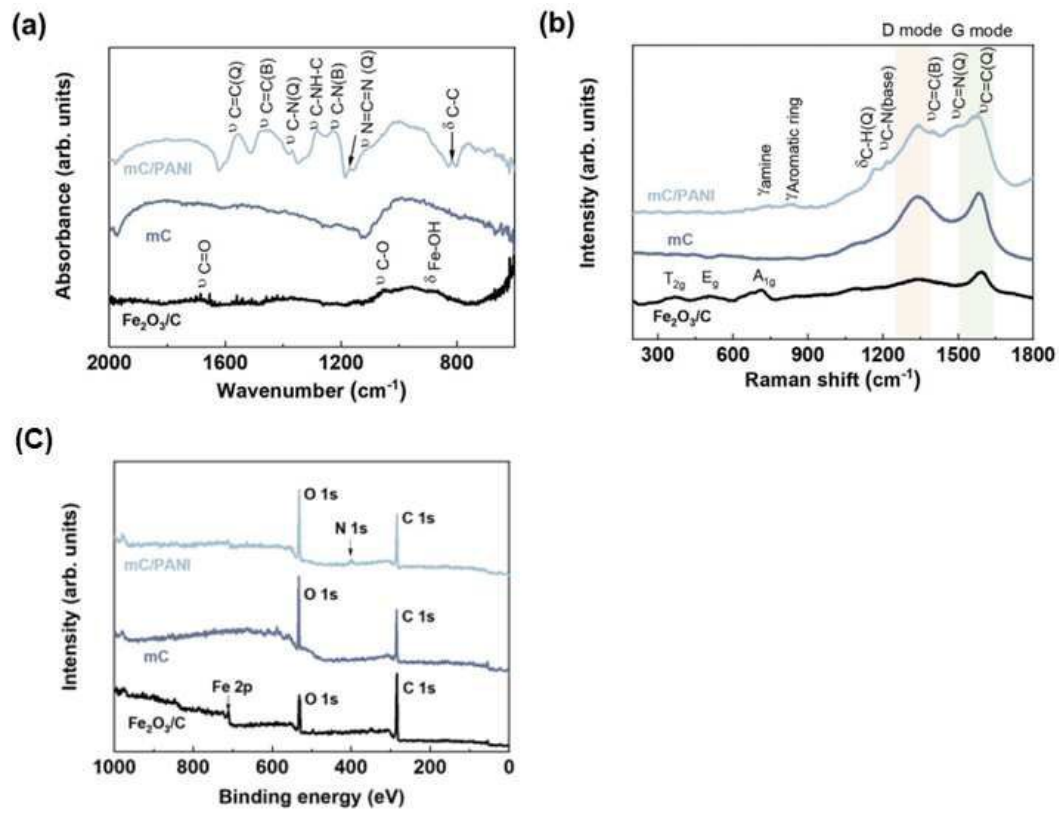
[0257] 따라서, 본 개시의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

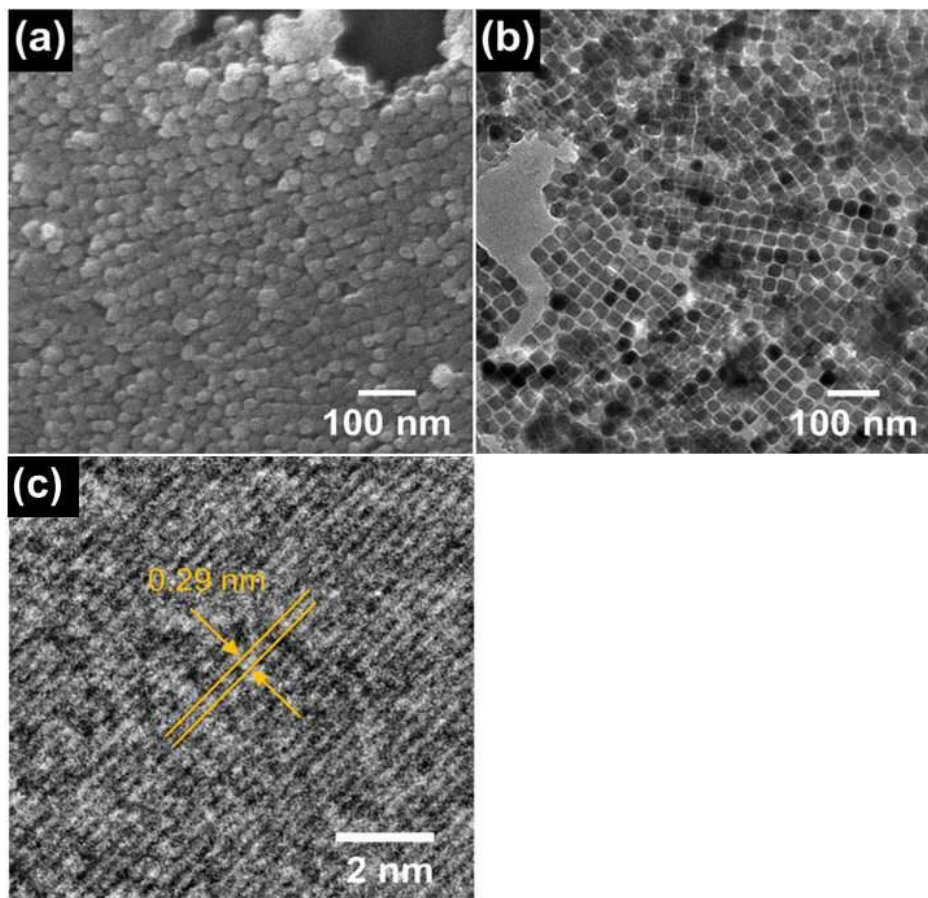
도면1



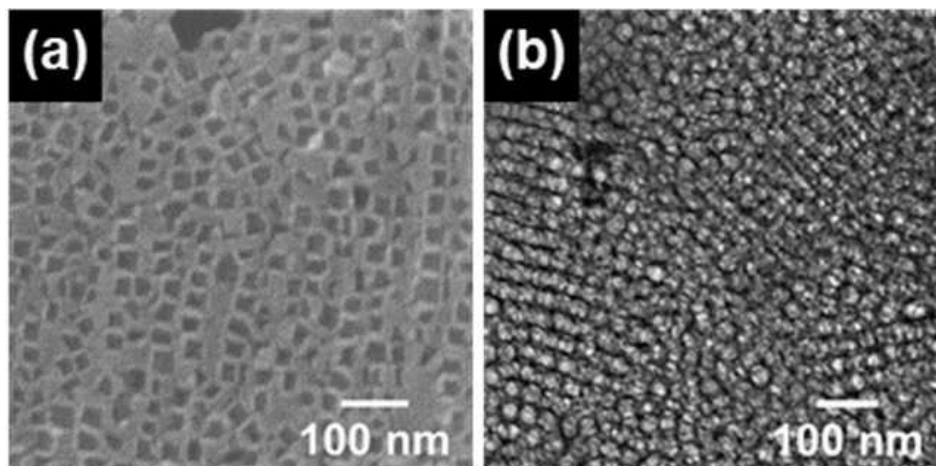
도면2



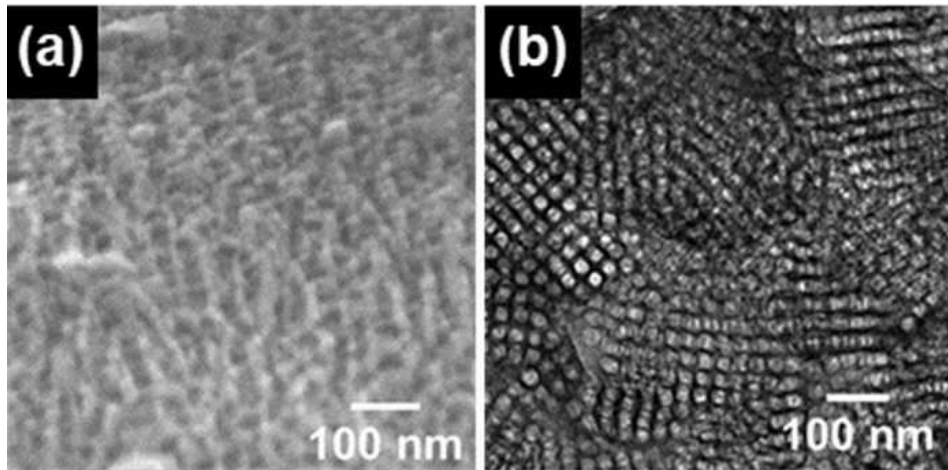
도면3



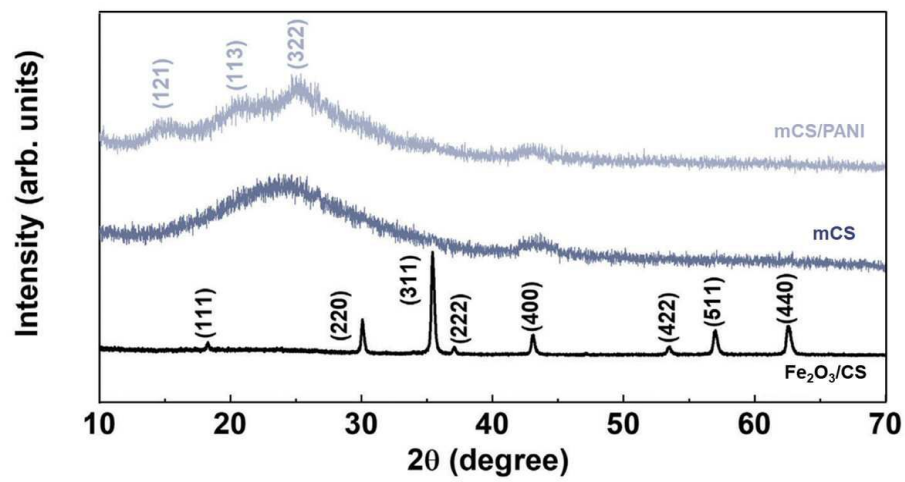
도면4



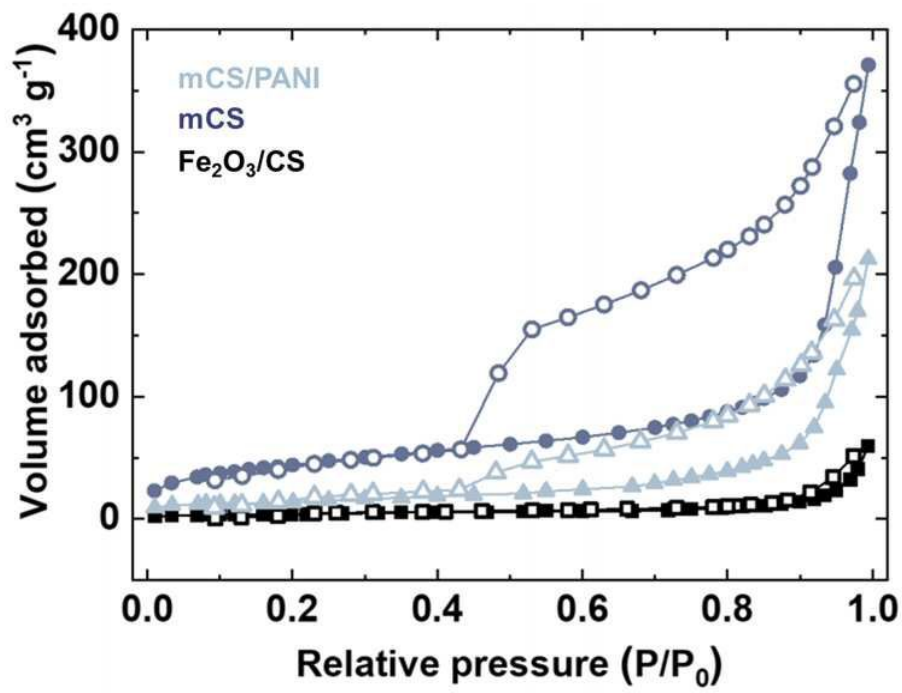
도면5



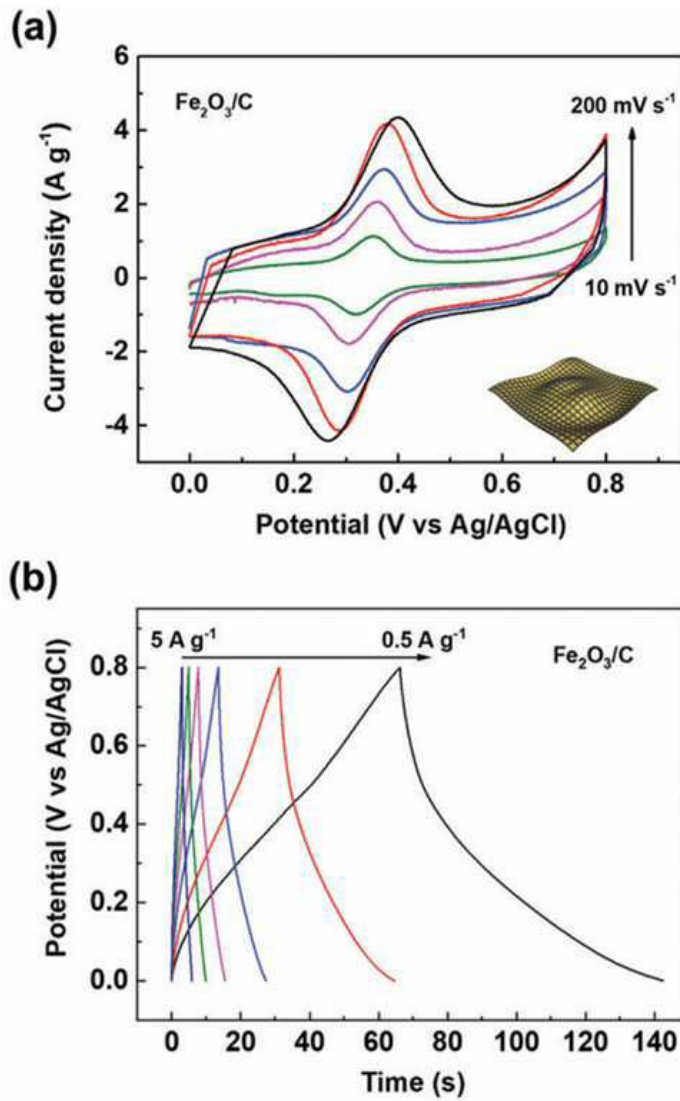
도면6



도면7

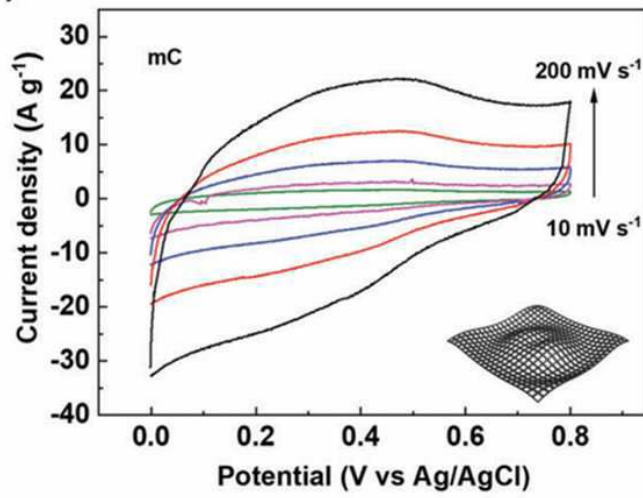


도면8

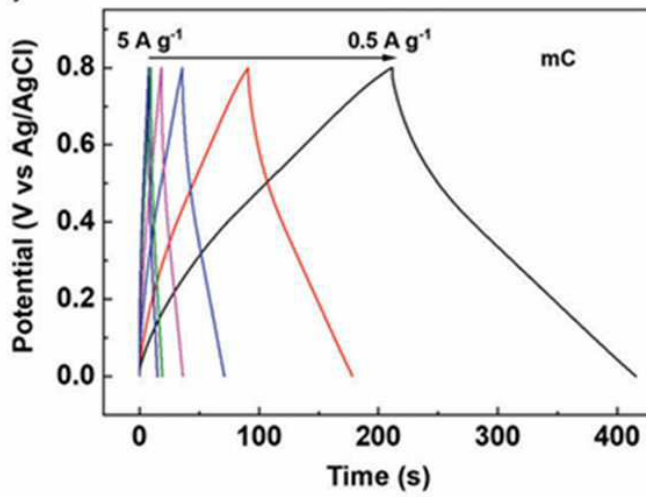


도면9

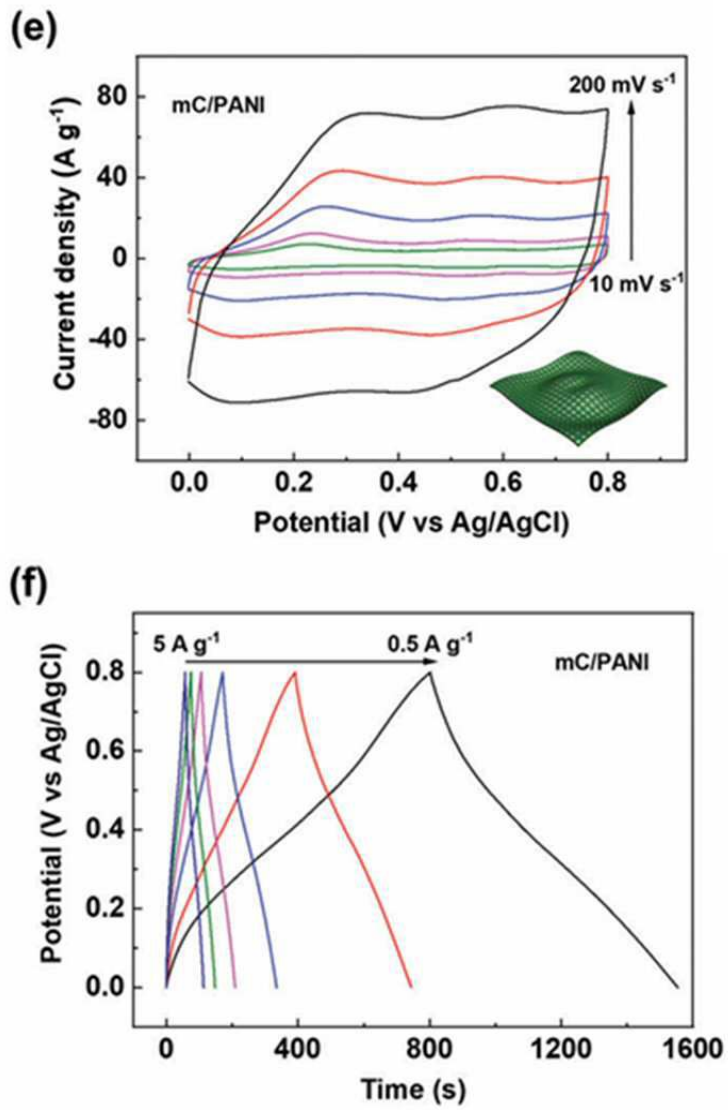
(c)



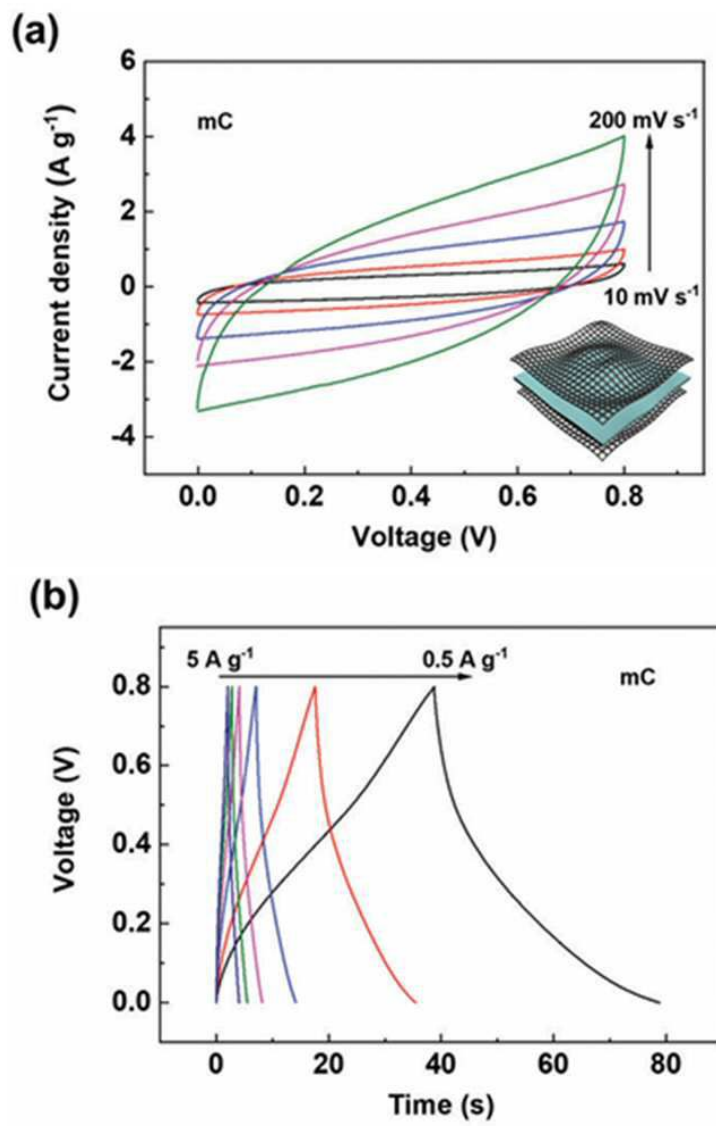
(d)



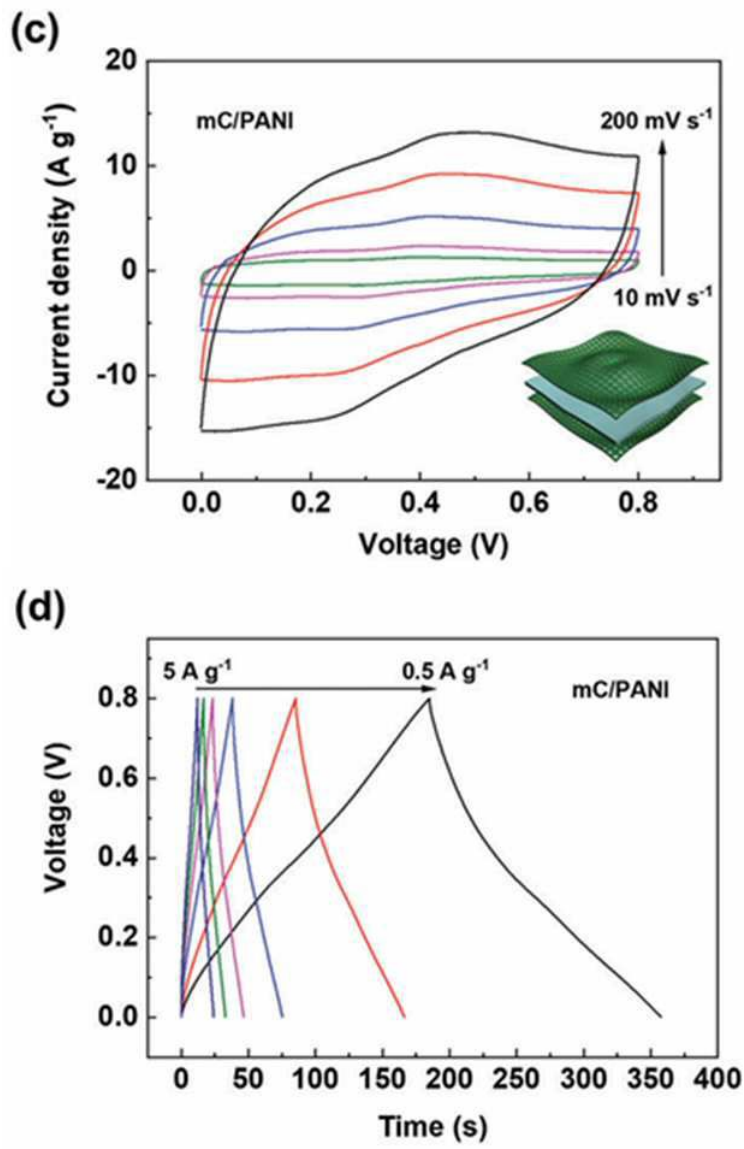
도면10



도면11



도면12



도면13

