(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년09월12일
(11) 등록번호 10-1773289
(24) 등록일자 2017년08월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/68 (2013.01) *H01G 11/52* (2013.01)
H01G 11/54 (2013.01) *H01G 11/70* (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/68 (2013.01)
H01G 11/52 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0029317
(22) 출원일자 2016년03월11일
심사청구일자 2016년03월11일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120020896 A*
KR1020110138862 A*
KR1020060040029 A*
KR1020140010057 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김웅
서울특별시 동대문구 약령시로 25 벽산아파트 106동 1105호
유용주
경기도 광명시 도덕로38번길 5-1 목화하이츠 2층 3호
김민섭
서울특별시 은평구 가좌로 391, 신사시티아파트 101동 102호
(74) 대리인
이동건

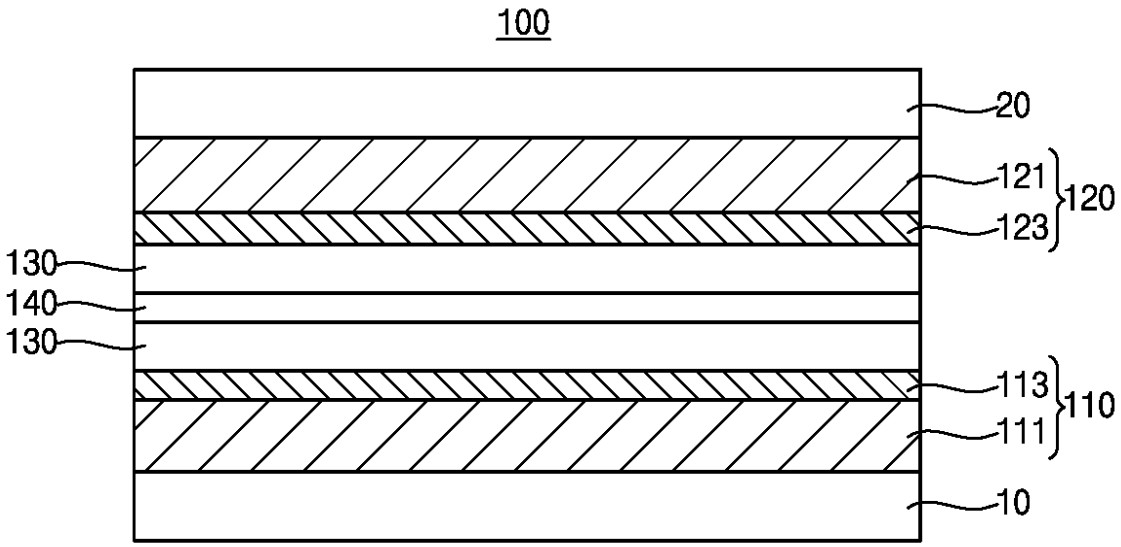
전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 황승희

(54) 발명의 명칭 **교류라인 필터링용 슈퍼커패시터 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

교류라인 필터링용 슈퍼커패시터는, 상호 이격되어 마주보도록 구비된 집전체 구조물들, 상기 집전체 구조물들 사이에 개재된 유기 전해질층 및 상기 유기 전해질층을 구획하여 상기 집전체 구조물들 사이의 전기적인 단락을 억제하는 분리막을 포함하고, 상기 집전체 구조물들 각각은 집전체 박막 및 상기 집전체 박막 상에 형성된 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체를 포함한다. 따라서, 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터가 교류라인 필터링 소자에 적용될 경우 우수한 주파수 응답 속도를 가질 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01G 11/54 (2013.01)
H01G 11/70 (2013.01)
Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014054955
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원
연구과제명 고성능 비대칭형 수퍼커패시터 개발
기 여 율 1/1
주관기관 고려대학교
연구기간 2014.09.01 ~ 2015.08.31
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

상호 이격되어 마주보도록 구비된 집전체 구조물들;

상기 집전체 구조물들 사이에 개재된 유기 전해질층; 및

상기 유기 전해질층을 구획하여 상기 집전체 구조물들 사이의 전기적인 단락을 억제하는 분리막을 포함하고,

상기 집전체 구조물들 각각은 집전체 박막 및 상기 집전체 박막 상에 형성된 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체를 포함하고,

상기 집전체 박막은 알루미늄 호일 상에 티타늄 박막 및 금 박막이 순차적으로 적층된 다층 구조를 갖고,

120 Hz 주파수를 갖는 교류 전압에서 −80 내지 −90° 의 위상각을 갖는 것을 특징으로 하는 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체에 포함된 중형 다공성 탄소는 2 내지 10 ㎚ 범위의 평균 직경의 기공들을 갖는 것을 특징으로 하는 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체는 1 ㎛ 이하의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

집전체 박막들을 준비하는 단계;

상기 집전체 박막들 각각의 상부 표면에 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체를 형성하여, 상기 집전체 박막 및 상기 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체를 구비하는 집전체 구조물들을 형성하는 단계;

상기 집전체 구조물들을 상호 마주보도록 배치하는 단계; 및

상기 집전체 구조물들 사이에 전해질층 및 상기 전해질층을 구획하여 상기 집전체 구조물들 사이의 전기적인 단락을 억제하는 분리막을 각각 형성하는 단계를 포함하고,

상기 집전체 박막은 알루미늄 호일 상에 티타늄 박막 및 금 박막이 순차적으로 적층된 다층 구조를 갖고,

120 Hz 주파수를 갖는 교류 전압에서 −80 내지 −90° 의 위상각을 갖도록 형성되는 것을 특징으로 하는 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체 내의 중형 다공성 탄소는,

균일하게 중공이 형성된 중형 다공성 템플릿을 이용하여 상기 중공 내부에 금속 이온이 배위 결합된 탄소 전구체를 충진하여 혼합체를 형성하는 단계;

상기 혼합체에 대하여 열처리 공정을 수행하여 상기 탄소 전구체를 탄화시키는 단계; 및

상기 중형 다공성 템플릿을 식각함으로써, 상기 중공에 대응하는 형상을 갖는 중형 다공성 탄소 분말을 형성하는 단계에 의하여 형성되는 것을 특징으로 하는 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체는,

상기 중형 다공성 탄소 분말 및 탄소 나노 튜브 분말 각각을 용매 내에 분산시켜 분산액을 형성하는 단계;

상기 분산액에 대하여 멤브레인을 이용하는 진공여과 공정을 수행하여 상기 멤브레인 상에 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체를 형성하는 단계를 통하여 형성되는 것을 특징으로 하는 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터의 제조 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 복합체에 포함된 중형 다공성 탄소는 2 내지 10 nm 의 평균 직경의 기공들을 갖는 것을 특징으로 하는 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 있는 교류 라인 필터링 소자로 이용될 수 있는 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터 및 상기 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 교류 라인 필터링 소자를 구성하는 부품들 중 알루미늄 전해 커패시터(aluminum electrolytic capacitor; AEC)가 있다. 특히, 상기 알루미늄 전해 커패시터는 상기 부품들 중 가장 큰 부피를 차지한다. 또한, 상기 교류라인 필터링(AC line filtering) 소자에 적용되는 알루미늄 전해 커패시터는, 높은 단위 부피당 에너지밀도를 요구한다. 따라서 상기 교류 라인 필터링 소자를 이루는 부품들 중 상대적으로 큰 부피를 차지하는 알루미늄 전해 커패시터의 소형화가 요구된다.

[0003] 따라서, 알루미늄 전해 커패시터를 대체하여 소형화 및 고집적화가 가능한 슈퍼커패시터에 대한 연구가 요구되고 있다.

[0004] 하지만, 슈퍼커패시터는 매우 느린 주파수 응답 특성을 가지는 문제가 있다. 나아가, 상기 슈퍼커패시터는, 교류전류가 120 Hz에 가까운 주파수를 가질 경우, 그 위상각이 거의 0° 에 근접하여, 커패시터보다는 저항적 특성을 보이는 문제가 있다. 이런 문제들은, 상기 슈퍼커패시터에 포함된 집전체 구조물에 형성된 복잡한 기공들이 전해질 이온의 이동을 제한한 현상으로 기인한다.

[0005] 따라서, 개선된 주파수 응답 특성을 갖는 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터에 대한 연구가 요구되고 있다.

[0006] 상기 슈퍼커패시터와 관련된 선행문헌으로는 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0011485호(공개일자:2014.01.29.)가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 목적은 개선된 주파수 응답 속도와 단위부피당 에너지 밀도를 갖고 증대된 작동 전압 범위를 갖는 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 일 목적은 상기 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 실시예들에 따른 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터는, 상호 이격되어 마주보도록 구비된 집전체 구조

물들, 상기 집전체 구조물들 사이에 개재된 유기 전해질층 및 상기 유기 전해질층을 구획하여 상기 집전체 구조물들 사이의 전기적인 단락을 억제하는 분리막을 포함하고, 상기 집전체 구조물들 각각은 집전체 박막 및 상기 집전체 박막 상에 형성된 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체를 포함한다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체에 포함된 중형 다공성 탄소는 2 내지 10 nm 범위의 평균 직경의 기공들을 가질 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체는 1 ㎛ 이하의 두께를 가질 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터는, 120 Hz 주파수를 갖는 교류 전압에서 −80 내지 −90° 의 위상각을 가질 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 집전체 박막은 알루미늄 호일 상에 티타늄 박막 및 금 박막이 순차적으로 적층된 다층 구조를 가질 수 있다.

[0014] 본 발명의 실시예들에 따른 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터의 제조 방법에 있어서, 집전체 박막들을 준비한 후, 상기 집전체 박막들 각각의 상부 표면에 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체를 형성하여, 상기 집전체 박막 및 상기 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체를 구비하는 집전체 구조물들을 형성한다. 상기 집전체 구조물들을 상호 마주보도록 배치한 후, 상기 집전체 구조물들 사이에 전해질층 및 상기 전해질층을 구획하여 상기 집전체 구조물들 사이의 전기적인 단락을 억제하는 분리막을 각각 형성한다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체 내의 중형 다공성 탄소는, 균일하게 중공이 형성된 중형 다공성 템플릿을 이용하여 상기 중공 내부에 금속 이온이 배위 결합된 탄소 전구체를 충진하여 혼합체를 형성한 후, 상기 혼합체에 대하여 열처리 공정을 수행하여 상기 탄소 전구체를 탄화시키고, 상기 중형 다공성 템플릿을 식각함으로써, 상기 중공에 대응하는 형상을 갖는 중형 다공성 탄소 분말을 형성하는 공정을 통하여 형성될 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체는, 상기 중형 다공성 탄소 분말 및 탄소 나노 튜브 분말 각각을 용매 내에 분산시켜 분산액을 형성한 후, 상기 분산액에 대하여 멤브레인을 이용하는 진공여과 공정을 수행하여 상기 멤브레인 상에 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체를 형성하는 공정을 통하여 형성될 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 복합체에 포함된 중형 다공성 탄소는 2 내지 10 nm 의 평균 직경의 기공들을 가질 수 있다.

발명의 효과

[0018] 상기와 같은 본 발명의 실시예들에 따른 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터는 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체를 포함한다. 따라서, 상기 중공 다공성 탄소의 열린 기공 구조를 가짐에 따라 전해질 이온의 이동이 용이할 수 있으며, 흑연화된 중형 다공성 탄소는 슈퍼커패시터의 등가직렬저항을 감소시킬 수 있다. 나아가, 주파수 응답특성이 개선될 수 있다.

[0019] 또한, 상기 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체를 포함하는 슈퍼커패시터는 41 V 이하의 저전압 교류라인 필터링 소자에 적용될 경우, 부피당 정전용량이 종래의 알루미늄 전해 커패시터보다 높은 정전용량을 가질 수 있다.

[0020] 한편, 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체의 두께는 진공 여과 공정을 통하여 조절 가능하므로, 교류 라인 필터링에 적용 가능한 최대 부피당 정전용량 또는 에너지 밀도에 따라 조절될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터를 설명하기 위한 단면도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

도 3은 도 2의 중형 다공성 탄소를 형성하는 공정을 설명하기 위한 사시도들이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따라 형성된 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체를 촬상한 주사전자현미경 사진들이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성들을 설명하기 위한 그래프들이다.

도 6은 도 5의 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터(실시예) 및 종래의 알루미늄 전해 커패시터(AEC; 비교예)의 구동 전압을 설명하기 위한 그래프들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 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. 첨부된 도면에 있어서, 대상물들의 크기와 양은 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대 또는 축소하여 도시한 것이다.

[0023] 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.

[0024] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0025] 한편, 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 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0026] 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터

[0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터를 설명하기 위한 단면도이다.

[0028] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터(100)는 집전체 구조물들(110, 120), 분리막(140) 및 유기 전해질층(130)을 포함한다. 상기 슈퍼커패시터(100)는 실린더 타입 또는 플레이트 타입의 형태를 가질 수 있다. 도 1에서는 플레이트 타입의 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터(100)가 도시되어 있다.

[0029] 상기 집전체 구조물들(110, 120)은 상호 이격되어 마주보도록 구비된다. 상기 집전체 구조물들(110, 120)은 상기 유기 전해질층(130)으로부터 발생된 이온들의 유동에 대하여 전압을 인가할 수 있다.

[0030] 상기 집전체 구조물들(110, 120) 각각은 집전체 박막(111. 123) 상기 집전체 박막(111, 123) 상에 형성된 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체(113, 123)를 포함한다.

[0031] 상기 집전체 박막(111, 121)은 알루미늄 호일 상에 티타늄 박막 및 금(Au) 박막이 순차적으로 적층된 적층 구조를 가질 수 있다. 상기 금 박막에 포함된 금 원소는 탄소 나노 박막과 우수한 전기적 컨택을 형성하는 물질이다. 따라서, 상기 금 박막이 형성됨에 따라 중형 다고성 탄소-탄소나노튜브 복합체(113, 123) 및 알루미늄 호일 사이의 전기적인 컨택이 개선될 수 있다. 즉, 탄소나노튜브를 포함하는 복합체와 컨택하는 금속의 종류에 따라 금속 젖음성(metal wettablity) 및 쇼트키 장벽 높이(Schottky barrier height)와 나아가 계면 특성 및 소자의 특성에 영향을 미칠 수 있음을 고려하여 상기 금 박막이 상기 티타늄 박막 상에 추가적으로 형성될 수 있다.

[0032] 한편, 상기 금 박막 및 상기 알루미늄 호일 사이에 티타늄 박막이 접착 박막(adhesion layer)으로 이용될 수 있다.

[0033] 이하, 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체(113, 123)에 대하여는 후술하기로 한다.

[0034] 상기 유기 전해질층(130)은 상기 집전체 구조물들(110, 120) 사이에 개재된다. 상기 유기 전해질층(130)은 유기 전해질 물질로 이루어진다.

[0035] 상기 유기 전해질층(130)의 예로는, 알킬계 염 및 아세토니트릴(acetonitrile; ACN) 유기 용매로 이루어질 수 있다.예를 들면, 상기 알킬계 염은 양이온으로 테트라에틸암모늄, 테트라부틸암모늄 또는 테트라메틸암모늄을 포함할 수 있다. 특히, 알킬계 염의 예로서 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트($TEABF_4$)를 들 수 있다.

[0036] 상기 분리막(140)은 상기 유기 전해질층(130) 내에 구비된다. 상기 분리막은 상기 유기 전해질층(140)을 구획한다. 상기 분리막(140)은 상기 집전체 구조물들(110, 120) 사이의 전기적인 단락을 억제할 수 있다. 상기 분리막(140)을 이루는 물질의 예로는 폴리테트라플루오레에틸(polytetrafluoroethylene; PTFE)를 들 수 있다.

[0037] 상기 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체(113, 123)는 집전체 박막(111, 121) 상에 형성된다.

[0038] 상기 복합체(113, 123) 중 복합체(113)에 포함된 중형 다공성 탄소는 2 내지 10 ㎚ 범위의 평균 직경의 기공들을 갖는다. 즉, 상기 중형 다공성 탄소는 2 내지 10 ㎚ 범위의 평균 직경의 기공들이 형성된 메소기공(mesopore) 구조를 가진다. 이로서, 2 ㎚ 이하의 평균 직경을 갖는 기공들로 이루어진 마이크로 기공 구조를 갖는 소형 다공성(마이크로 기공; micropore) 탄소와 비교할 때 상기 전해질로부터 발생한 이온들이 상대적으로 넓은 기공들을 통하여 용이하게 이동할 수 있다. 이로써, 상기 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체(113, 123)를 포함하는 집전체 구조물(110, 120)로 이루어진 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터(100)가 개선된 주파수 응답속도를 가질 수 있다.

[0039] 한편, 상기 탄소 나노 튜브는 상기 중형 다공성 탄소를 둘러싸도록 형성될 수 있다.

[0040] 상기 탄소 나노 튜브는 단일벽 탄소 나노 튜브, 이중벽 탄소 나노 튜브, 다중벽 탄소 나노 튜브, 얇은 다중벽 탄소 나노 튜브 및 다발형 탄소 나노 튜브 등을 사용할 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체(113, 123) 는 1 ㎛ 이하의 두께를 가질 수 있다. 이로써, 상기 전해질로부터 발생한 이온들의 이동 경로가 상대적으로 짧아짐에 따라 상기 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체(113, 123)를 포함하는 집전체 구조물(110, 120) 로 이루어진 교류라인 필터링용 커패시터(100)가 개선된 주파수 응답속도를 가질 수 있다.

[0042] 본 발명의 실시예들에 따르면, 일반적으로 60 Hz 주파수를 교류 전원을 전파 정류하여 120 Hz 주파수를 갖는 교류 전원에 대하여 상기 교류라인 필터링용 커패시터(100)는 −80 내지 −90° 의 위상각을 가질 수 있다. 이로써, 상기 교류라인 필터링용 커패시터(100)는 120 Hz 주파수를 갖는 교류 전원에 대하여 우수한 교류라인 필터링 효과를 가질 수 있다.

[0043] 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터의 제조 방법

[0044] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다. 도 3은 도 2의 중형 다공성 탄소를 형성하는 공정을 설명하기 위한 사시도들이다.

[0045] 도 2 및 도 3을 참조하면, 본 발명의 실시예들에 따른 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터의 제조 방법에 있어서, 먼저, 집전체 박막들을 준비한다(S110). 상기 집전체 박막들은 금속 물질을 이용하여 형성할 수 있다. 상기 집전체 박막이 다층 구조를 가질 경우, 알루미늄 호일 상에 티타늄 박막 및 금 박막이 순차적으로 형성됨으로써 집전체를 형성할 수 있다.

[0046] 보다 상세하게는 알루미늄 호일을 준비한 후 상기 알루미늄 호일의 표면을 식각하여 상기 알루미늄 호일의 표면을 처리한다. 이로써 상기 알루미늄 호일의 표면의 표면 거칠기를 증가시켜 후속하는 형성되는 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체와의 결합력이 증대될 수 있다.

[0047] 이후, 상기 표면 처리된 알루미늄 호일 상에 티타늄 박막 및 금 박막을 순차적으로 형성한다. 상기 티타늄 박막 및 금 박막은 전자빔 진공 증착 공정을 통하여 형성될 수 있다. 이로써 알루미늄 호일 상에 티타늄 박막 및 금 박막이 순차적으로 형성된 집전체 박막이 형성된다. 상기 금 박막은 후속하여 형성되는 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체와 컨택함으로써 전기적 접촉 특성이 개선될 수 있다.

[0048] 이어서, 상기 집전체들 각각의 상부 표면 상에 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체를 형성하여, 상기 집전체 박막 및 상기 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체를 갖는 집전체 구조물들을 형성한다(S120).

[0049] 도 3을 참조하면, 상기 중형 다공성 탄소로 이루어진 분말을 형성하기 위하여, 중형다공성 템플릿 및 금속 이온

이 배위 결합된 탄소 전구체를 이용하여 중형 다공성 탄소를 형성한다.

[0050] 보다 상세하게는, 중형 다공성 템플릿은 일차원 기공들이 메조 기공(mesopore) 등으로 형성된 구조를 가진다. 상기 중형 다공성 템플릿은 실리카 물질로 이루어질 수 있다. 상기 중형 다공성 템플릿으로는 삼차원 연결 구조를 갖는 분자체 물질로서 입방 구조를 갖는 MCM-48, 다른 입방 구조를 갖는 SBA-1, SBA-6, SBA-16, KIT-5, KIT-6, FDU-1, FDU-12, 육방 구조를 갖는 SBA-15, 기공이 불규칙하게 삼차원으로 연결된 구조를 갖는 KIT-1, MSU-1 등을 들 수 있다.

[0051] 한편, 상기 탄소 전구체는 금속 이온이 배위 결합된 프탈로시아닌 (phthalocyanine), 포피린 (porphyrin), 헤민 (hemin), 코롤 (corrole) 등과 같은 거대 고리화합물이 사용될 수 있다.

[0052] 도 3을 참조하면, 중형 다공성 템플릿으로 SBA-15가, 탄소 전구체로는 철 이온이 배위 결합된 프탈로시아닌(Fe-phthalocyanine)을 이용하여 중형 다공성 탄소(CMK-3) 분말을 제조하는 공정을 나타낸다.

[0053] 이후, 상기 중형 다공성 템플릿 및 상기 탄소 전구체를 혼합한 혼합체를 약 300 내지 900° C의 온도에서 열처리함으로써, 상기 탄소 전구체를 탄화시키는 탄화 공정을 수행한다. 이로써, 상기 중형 다공성 템플릿에 형성된 미세 세공의 형상에 대응되는 로드 형상을 갖는 흑연화된 중형 다공성 탄소가 형성된다. 상기 탄화 공정은 비산화분위기, 예를 들면, 진공 분위기, 아르곤 분위기 또는 불활성 분위기에서 수행될 수 있다.

[0054] 이후 상기 중형 다공성 템플릿을 식각액을 이용하여 선택적으로 제거함으로써, 상기 중형 다공성 탄소 분말이 형성된다. 이때 사용되는 식각액의 예로는 불산, 수산화나트륨을 들 수 있다.

[0055] 상기 중형 다공성 탄소 분말을 용액 내에 분산시켜 제1 분산액을 형성한다. 상기 용액은 프로필렌카보네이트 물질로 이루어질 수 있다. 이때 별도의 분산제 없이 초음파 분쇄기를 이용하여 상기 제1 분산액이 형성될 수 있다.

[0056] 한편, 탄소나노튜브 분말을 용액 내에 분산시켜 제2 분산액을 형성한다. 상기 용액은 프로필렌카보네이트 물질로 이루어질 수 있다. 이때 별도의 분산제 없이 초음파 분쇄기를 이용하여 상기 제2 분산액이 형성될 수 있다.

[0057] 상기 제1 및 제2 분산액들을 용액 내에 혼합하여 혼합 분산액을 형성한다. 상기 용액은 메탄올과 같은 용액을 들 수 있다.

[0058] 이어서, 상기 혼합 분산액을 진공 여과 공정을 통하여 멤브레인 상에 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체를 형성한다. 즉, 상기 혼합 분산액을 멤브레인 상에 붓고 진공 여과 공정을 통하여 상기 혼합 분산액에 포함된 중형 다공성 탄소 및 탄소나노튜브를 상기 템플릿 표면에 코팅시킨다. 이로써 상기 템플릿 상에 균일하게 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체가 형성된다. 이때, 상기 템플릿은 에노딕 알루미늄 산화물과 물질을 이용하여 형성될 수 있다.

[0059] 이어서, 탄소 나노 필름이 형성된 상기 템플릿을 수산화나트륨 용액과 같은 염기성 용액 상에 부유시켜, 상기 템플릿을 제거하고 상기 염기성 용액 내에 상기 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체를 잔류시킨다.

[0060] 이후, 상기 염기성 용액 내에 탈이온수를 첨가하여 상기 염기성 용액을 희석시켜 상기 염기성 용액을 중성 용액으로 변환시킨다. 이후, 상기 중성 용액 내에 티타늄 박막/금 박막이 알루미늄 호일 상에 순차적으로 형성된 집전체 박막을 침지시킨 상태에서 상기 중성 용액을 제거하여 상기 금 박막을 포함하는 집전체 박막 상에 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체를 형성한다. 이로써, 상기 집전체 박막 상에 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체가 형성된 집전체 구조물이 형성된다.

[0061] 상기 집전체 박막 상에 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체가 형성된 집전체 구조물들을 상호 마주보도록 배치한다(S130). 이때 배치하는 형태에 따라 슈퍼커패시터가 실린더형 또는 플레이트 형상을 가질 수 있다.

[0062] 이어서, 상기 집전체 사이에 유기 전해질층과 상기 유기 전해질층을 구획하여 상기 집전체들 사이의 단락을 억제하는 분리막을 형성하여 슈퍼커패시터를 제조한다(S140).

[0063] 상기 유기 전해질층은 알킬계 염 및 아세토니트릴(acetonitrile; ACN) 유기 용매를 포함하는 유기 전해질을 이용하여 형성될 수 있다. 예를 들면, 상기 알킬계 염은 양이온으로 테트라에틸암모늄, 테트라부틸암모늄 또는 테트라메틸암모늄을 포함할 수 있다. 특히, 알킬계 염의 예로서 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트($TEABF_4$)를 들 수 있다.

[0064] 상술한 공정과 같은 진공 여과 공정을 통하여 상기 집전체 상에 탄소 나노 박막을 형성할 경우, 종래의 수직 방

향으로 정렬된 그래핀과 탄소나노튜브를 제조하기 위한 플라즈마 강화 화학기상증착(PECVD) 공정 또는 열화학 기상증착(Thermal CVD) 공정과 대비할 경우, 보다 단순함으로써 경제성이 개선될 수 있다. 나아가, 혼합 분산액에 포함된 중형 다공성 탄소 및 탄소나노튜브의 양을 조절함으로써 상기 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체의 두께를 용이하게 조절할 수 있다.

[0065] **제조예1; 중형 다공성 탄소 분말의 준비**

[0066] 탄소 전구체로서 철-프탈로시아닌(Fe-Pc) 및 중형 다공성 템플릿으로 SBA-15 (실리카 템플릿)를 1:1의 중량비로 섞은 후 아르곤 분위기 하의 대기압에서 약 900° C의 온도에서 열처리하는 탄화 공정을 수행하였다. 이후, 불산을 이용하여 실리카 템플릿을 제거하여 중형 다공성 탄소(CMK-3) 분말을 제조하였다.

[0067] **제조예2; 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체의 형성**

[0068] 상기 중형 다공성 탄소 분말을 프로필렌 카보네이트 용액에 분산시켜 제1 분산액을 형성하였다. 한편, 단일벽 탄소나노튜브를 프로필렌 카보네이트 용액에 분산시켜 제2 분산액을 형성하였다. 상기 제1 및 제2 분산액들을 메탄올 용액 300 ml 내에 약 3분동안 분산시켜, 혼합 분산액을 형성하였다.

[0069] 상기 혼합 분산액에 대하여 에노딕 알루미늄 산화물 멤브레인(anodic aluminum oxide membrane; AAO membrane)을 이용하는 진공 여부 공정을 수행함으로써, 상기 멤브레인 상에 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체를 형성하였다.

[0070] **제조예3; 집전체 구조물의 형성**

[0071] 상기 멤브레인을 수산화나트륨 용액으로 제거한 후, 다층 구조를 갖는 집전체 박막 상에 상기 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체를 코팅함으로써, 집전체 구조물을 제조하였다.

[0072] **실시예; 탄소나노튜브 슈퍼커패시터의 제조**

[0073] 글로브 박스 안에서 상술한 제조예에서 형성된 집전체 구조물, 유기 전해질층 및 분리막을 이용하여하여 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터를 제조하였다. 상기 유기 전해질은 1M 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트($TEABF_4$)를 아세토나이트릴(acetonitrile)에 녹여 사용하였다. 분리막은 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 사용하였다.

[0074] **실험예 1. 전기화학 특성 측정**

[0075] 전기화학 임피던스 스펙트로스코피가 2 전극 시스템으로 수행되어진다. 주파수 응답특성은 0 V의 직류에서 10 mV의 교류로 진행되며, 알루미늄 전해 커패시터(AEC; 비교예)의 전기화학 측정은 탄소나노튜브 슈퍼커패시터와의 비교를 위해 측정된다.

[0076] 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 형성된 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체를 촬상한 주사 전자현미경 사진들이다.

[0077] 도 4에서의 (a) 및 (b)은 금/티타늄/알루미늄 호일을 포함하는 집전체 박막 위에 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체가 코팅된 저○고배율 주사 전자현미경 사진이다.

[0078] 도 4를 참조하면, 중형 다공성 탄소(CMK-3) 입자들이 전도성 탄소나노튜브에 의하여 전기적으로 상호 연결되어 있음을 알 수 있다. 또한, 상기 탄소나노튜브가 중형 다공성 탄소의 외곽을 따라 형성되어 안정적인 전기 전도성을 확보할 수 있도록 한다. 상기 탄소나노튜브가 중형 다공성 탄소(CMK-3) 입자들 사이의 컨택 저항을 감소시켜 슈퍼커패시터의 등가 저항을 감소시키는 데 기여할 수 있을 것이다.

[0079] 나아가, 상기 탄소나노튜브는 상기 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체 내에 바인더로 기능할 수 있음으로써, 상기 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체가 집전체 박막 상에 견고하게 부착할 수 있다.

[0080] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성들을 설명하기 위한 그래프들이다.

[0081] 도 5를 참조하면, (a)에서 슈퍼커패시터의 위상각은 120 Hz의 주파수에서도 약 −80° C 정도로 유지되므로, 120 Hz이하의 주파수에서 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터로 기능할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0082] 한편, (b)에서 슈퍼커패시터는 약 0.25 Ω 정도의 매우 낮은 등가직류저항(equivalent series resistance; ESR)값을 가짐을 확인할 수 있다. 반원이 없는 것으로 보아, 슈퍼커패시터는 전기 이중층 커패시터(EDLC) 타입

임을 알 수 있으며, 고주파수 영역에서 −45° 라인이 없는 것은 중형 다공성 탄소-탄소나노튜브 복합체의 기공 구조가 상대적으로 크게 개방되어 전해질 이온의 빠른 이동에 기여함을 의미한다.

[0083] 또한, (c) 및 (d)에서 슈퍼커패시터는 120 Hz의 주파수에서도 약 559 ㎌/㎠ 의 우수한 면적당 정전용량(areal capacitance)을 가지고 매우 짧은 시상수(약 1 ms 이하)를 가짐을 알 수 있다.

[0084] 도 6은 도 4의 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터(실시예) 및 종래의 알루미늄 전해 커패시터(AEC; 비교예)의 구동 전압을 설명하기 위한 그래프들이다.

[0085] 도 6을 참조하면, 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터(실시예)가 종래의 알루미늄 전해 커패시터(AEC; 비교예)와 비교할 때 약 41 V까지 높은 부피당 정전용량을 가짐을 확인할 수 있다. 예를 들면, 약 2.5 V에서 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터(실시예)가 종래의 알루미늄 전해 커패시터(AEC; 비교예)보다 약 16.7 배로 높은 부피당 정전용량을 가짐을 알 수 있다.

[0086] 또한, 비교예와 비교할 때 알루미늄 전해 커패시터를 대체하기 위한 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터는, 상기 비교예보다 우수한 최대 41 V까지 최대 전압을 가짐을 확인할 수 있다. 이는, CMK-3의 기공 구조 및 흑연화로 인하여, 개선된 주파수 응답특성 및 높은 면적당 정전용량으로 기인한 것이다.

[0087] 슈퍼커패시터의 C_{vol} ($\propto 1/V^2$)이 알루미늄 전해 커패시터의 C_{vol} ($\propto 1/V$) 보다 더 빠르게 감소되기 때문에 교류라인 필터링용 슈퍼커패시터(실시예)는 상업용 알루미늄 전해 커패시터(비교예)보다 41 V까지 더 높은 부피당 정전용량을 가진다.

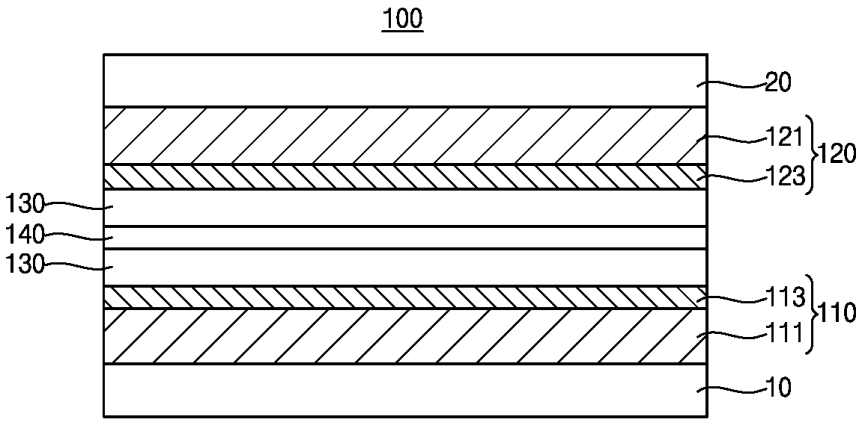
산업상 이용가능성

[0088] 이러한 교류라인 필러링용 슈퍼커패시터는 알루미늄 전해 커패시터를 대체가능함으로써, 우수한 주파수 응답 특성을 요구하는 교류라인 필터링 소자에서 유용하게 활용 될 수 있다.

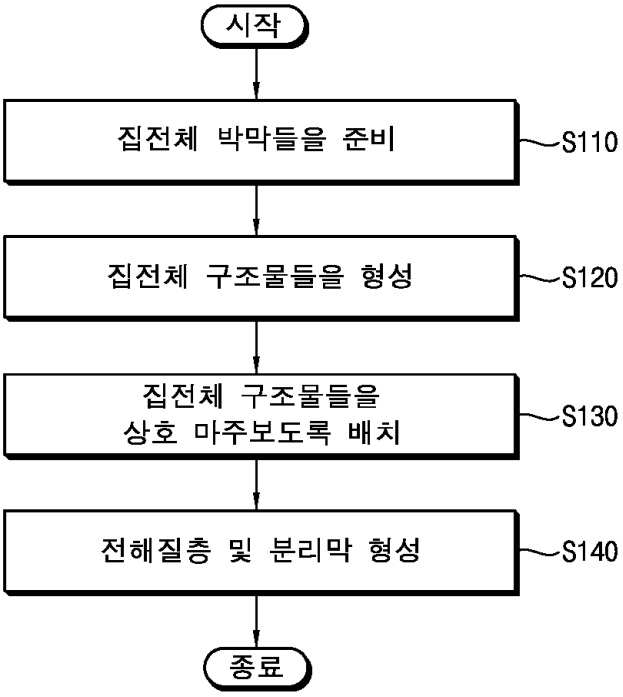
[0089] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

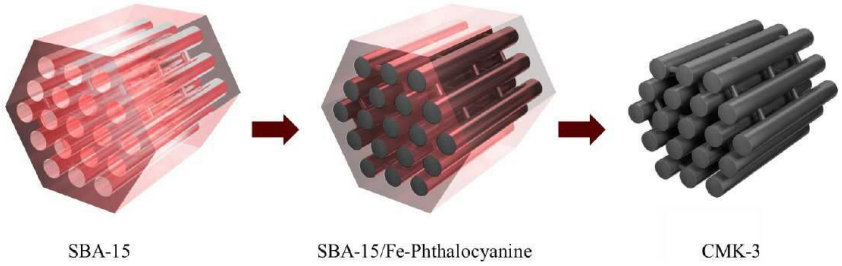
도면1



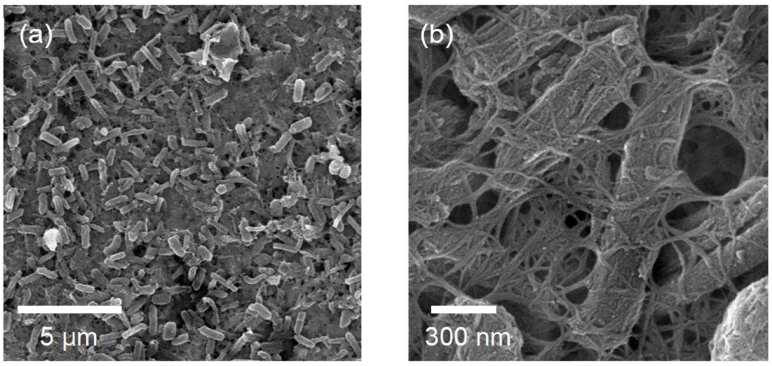
도면2


시작
집전체 박막들을 준비
S110
집전체 구조물들을 형성
S120
집전체 구조물들을
상호 마주보도록 배치
S130
전해질층 및 분리막 형성
S140
종료

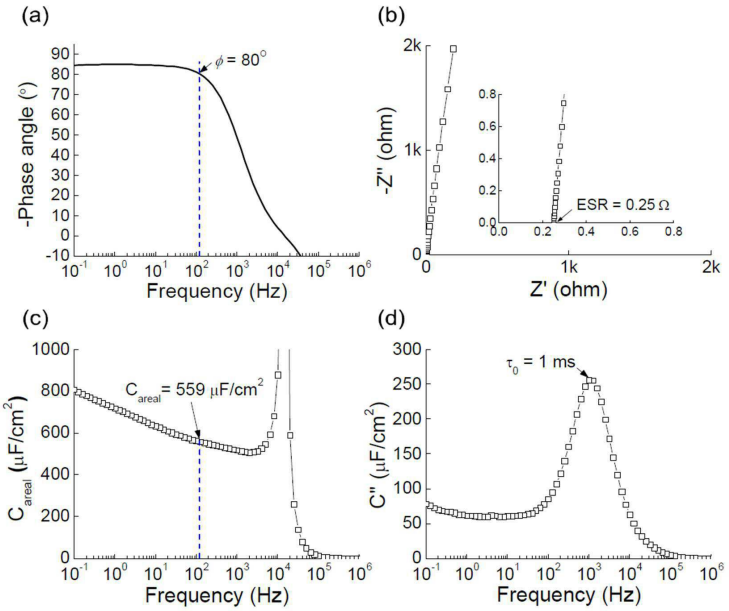
도면3


SBA-15
SBA-15/Fe-Phthalocyanine
CMK-3

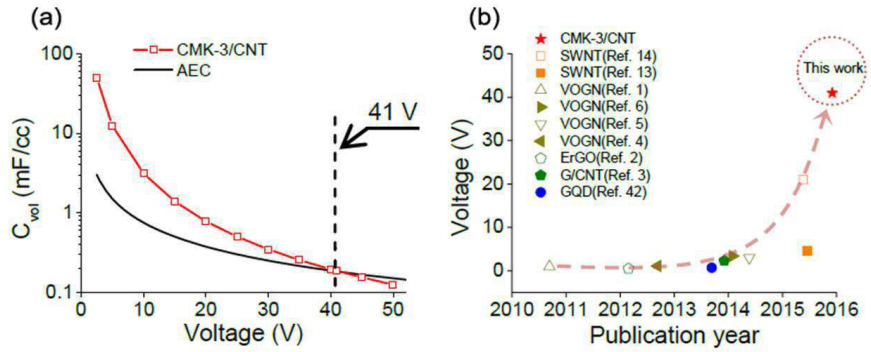
도면4


(a)
5 μm
(b)
300 nm

도면5



도면6



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제7항

【변경전】

복합체 내의 중형 다고성 탄소는,

【변경후】

복합체 내의 중형 다공성 탄소는,