



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0152094
(43) 공개일자 2024년10월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/40 (2013.01) H01G 11/56 (2013.01)
H01G 11/86 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/40 (2013.01)
H01G 11/56 (2023.08)
(21) 출원번호 10-2023-0048270
(22) 출원일자 2023년04월12일
심사청구일자 2023년04월12일

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
안전형
경상남도 진주시 에나로175번길 11, 404동 3301호
(충무공동, 혁신도시중흥에스-클래스센트럴시티4
단지)
장인성
경상남도 진주시 강남로189번길 12-4, 301호 (칠
암동, 금수빌)
이수범
경상남도 진주시 진주대로920번길 11-4, 405호 (칠
암동)
(74) 대리인
특허법인 무한

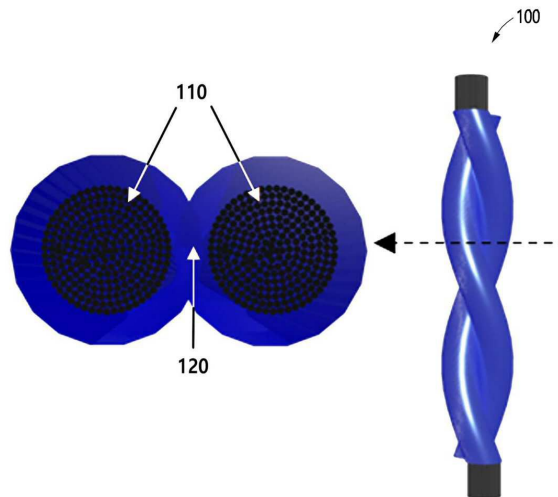
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터는, 표면 상에 마이크로-메조 다공성(micro-meso porous)을 가지는 표면활성화된 탄소섬유 전극; 및 상기 표면활성화된 탄소섬유 전극 상에 코팅된 겔 전해질;을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/86 (2023.08)

Y02E 60/13 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711192514
과제번호	2020R1C1C1010611
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	충전기/정류기 Free 에너지 자립화 시스템: 에너지 발전 및 저장 일체화를 위한 유
도전하분리 규명	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경상국립대학교산학협력단
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

표면 상에 마이크로-메조 다공성(micro-meso porous)을 가지는 표면활성화된 탄소섬유 전극; 및
상기 표면활성화된 탄소섬유 전극 상에 코팅된 겔 전해질;
을 포함하는,
탄소섬유 기반 슈퍼커패시터.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 표면활성화된 탄소섬유 전극은 산소-함유기(oxygen-containing groups)를 포함하고,
상기 산소-함유기는, 히드록실기 및 카르보닐기를 포함하고,
상기 표면활성화된 탄소섬유 전극 중 상기 산소-함유기의 함량은 40 % 내지 60 %인 것인,
탄소섬유 기반 슈퍼커패시터.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 산소-함유기는, C-O, C=O 및 O-C=O 결합을 포함하고,
상기 C-O 결합은, 상기 표면활성화된 탄소섬유 전극 중 10 % 내지 16 %,
상기 C=O 결합은 상기 표면활성화된 탄소섬유 전극 중 8 % 내지 15 %, 및
상기 O-C=O 결합은 상기 표면활성화된 탄소섬유 전극 중 3 % 내지 5 %인 것인,
탄소섬유 기반 슈퍼커패시터.

청구항 4

제2항에 있어서,
상기 산소-함유기는 상기 탄소섬유 표면 상에서 탄소화 또는 흑연화된 고분자에 의해 형성된 것이고,
상기 고분자는, 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVDF), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol; PVA), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate; PVAc), 폴리스티렌(polystyrene; PS), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate; PMMA), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(poly(n-butyl acrylate); PBA), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile; PAN), 폴리아닐린(polyaniline; PANi), 폴리아크릴산(polyacrylic acid; PAA), 폴리에스테르-아마이드(polyester-amides; PEA), 폴리에틸렌(polyethylene; PE), 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride; PVC), 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride; PVDC), 폴리우레탄(polyurethane; PU), 폴리클로로프렌(polychloroprene), 폴리이소프렌(polyisoprene) 및 폴리부타디엔(polybutadiene)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

탄소섬유 기반 슈퍼커패시터.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 탄소섬유는, 1,000 개 내지 10,000 개의 필라멘트로 이루어진 다발이고,
상기 탄소섬유의 개별 섬유 직경은, 5 μm 내지 30 μm 인 것인,
탄소섬유 기반 슈퍼커패시터.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 표면활성화된 탄소섬유 전극은,
2 가닥 이상의 탄소섬유가 꼬여지거나 직조된 것인,
탄소섬유 기반 슈퍼커패시터.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 표면활성화된 탄소섬유 전극은,
Z형 꼬임 구조를 가지며,
꼬임 간격 10 μm 내지 50 μm 및 꼬임 각도 25 ° 내지 75 ° 인 것인,
탄소섬유 기반 슈퍼커패시터.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 표면활성화된 탄소섬유 전극은,
10 m^2g^{-1} 내지 100 m^2g^{-1} 비표면적, 0.01 cm^3g^{-1} 내지 0.1 cm^3g^{-1} 기공부피, 1 nm 내지 5 nm 의 평균 기공 크기, 40 % 내지 50 % 마이크로 기공 부피분율 및 50 % 내지 60 % 메조 기공 부피분율 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,
탄소섬유 기반 슈퍼커패시터.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 겔 전해질은,
폴리비닐알코올(PVA), 황산바나듐(VOSO_4), 황산아연(ZnSO_4), 인산(H_3PO_4), 황산(H_2SO_4), 수산화 나트륨(NaOH), 수산화 칼륨(KOH), 수산화 칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 및 수산화 마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,

탄소섬유 기반 슈퍼커패시터.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 겔 전해질이 코팅된 표면활성화된 탄소섬유 전극은 적어도 두 개이고,

상기 두 개의 겔 전해질이 코팅된 표면활성화된 탄소섬유 전극은 왼쪽 또는 오른쪽으로 꼬아진 것인,

탄소섬유 기반 슈퍼커패시터.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터는,

$50 \mu\text{A cm}^{-2}$ 내지 $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ 범위의 전류밀도에서 500 mF cm^{-2} 내지 $1,000 \text{ mF h cm}^{-2}$ 의 비정전용량을 가지고,

$300 \mu\text{A cm}^{-2}$ 내지 $500 \mu\text{A cm}^{-2}$ 범위의 전류밀도에서 2,000번의 충/방전시 70 % 이상의 정전용량 보유 (capacitance retention)를 가지는 것인,

탄소섬유 기반 슈퍼커패시터.

청구항 12

탄소섬유를 고분자 용액에 함침시켜 상기 탄소섬유에 고분자를 코팅하는 단계;

고분자가 코팅된 탄소섬유를 열처리하여 마이크로-메조 다공성(micro-meso porous)을 가지는 표면활성화된 탄소섬유를 준비하는 단계; 및

상기 표면활성화된 탄소섬유 상에 겔 전해질을 코팅하는 단계;

를 포함하는,

탄소섬유 기반 슈퍼커패시터의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 고분자 용액은, 고분자 및 용매를 포함하고,

상기 고분자는, 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVDF), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol; PVA), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate; PVAc), 폴리스티렌(polystyrene; PS), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate; PMMA), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(poly(n-butyl acrylate); PBA), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile; PAN), 폴리아닐린(polyaniline; PANi), 폴리아크릴산(polyacrylic acid; PAA), 폴리에스테르-아마이드(polyester-amides; PEA), 폴리에틸렌(polyethylene; PE), 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride; PVC), 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride; PVDC), 폴리우레탄(polyurethane; PU), 폴리클로로프로펜(polychloroprene), 폴리이소프렌(polyisoprene) 및 폴리부타디엔(polybutadiene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하고,

상기 용매는, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올 및 디클로로메탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

탄소섬유 기반 슈퍼커패시터의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 고분자가 코팅된 탄소섬유를 열처리하는 단계는,

300 ℃ 내지 900 ℃ 온도; 및 공기, N₂ 및 Ar로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 분위기;에서 수행되는 것인,

탄소섬유 기반 슈퍼커패시터의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 표면활성화된 탄소섬유 상에 겔 전해질을 코팅하는 단계는,

상기 표면활성화된 탄소섬유를 꼬거나 직조한 이후에 겔 전해질을 상기 표면활성화된 탄소섬유 상에 코팅하거나, 또는 상기 표면활성화된 탄소섬유 상에 겔 전해질을 코팅하는 것이고,

상기 코팅은 브러쉬 페인팅(brush painting), 분사 코팅(spray coating), 스핀 코팅(spin coating) 또는 딥 코팅(dip coating) 방법을 포함하는 것인,

탄소섬유 기반 슈퍼커패시터의 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 표면활성화된 탄소섬유 상에 겔 전해질을 코팅하는 단계 이후에,

상기 열처리된 탄소섬유를 꼬거나 직조하는 단계;

를 더 포함하는,

탄소섬유 기반 슈퍼커패시터의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 웨어러블 디바이스(smart watches, smart clothing, implantable medical devices 등)의 시장이 증가함에 따라 에너지 저장 장치로써 유망한 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터가 떠오르고 있다. 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터(Carbon-fiber-based supercapacitors; CFS)는 안정성(safety), 친환경성(eco-friendly), 높은 전력 밀도(power density)로 인해 차세대 웨어러블 에너지 저장 장치의 유망한 옵션으로 떠오르고 있다. 그러나, 탄소섬유 전극의 낮은 비표면적(surface area)과 낮은 습윤성(wettability)으로 인해 CFS의 열악한 에너지 저장 성능은 실제 적용에 제한이 있었다.

[0004] 따라서, 웨어러블 디바이스에 적용하기 위한 전기 화학적 성능과 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 플렉시블 섬유 기반 전자 섬유, 즉 탄소 섬유의 개발 및 연구가 시급하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 표면적을 증가시키고, 산화환원 매개체를 통하여 탄소 섬유의 표면에 산화환원 반응을 유도하여 유사 커패시터의 거동을 유도하는 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터 및 그의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0007] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터는, 표면 상에 마이크로-메조 다공성(micro-meso porous)을 가지는 표면활성화된 탄소섬유 전극; 및 상기 표면활성화된 탄소섬유 전극 상에 코팅된 겔 전해질;을 포함한다.
- [0010] 일 실시형태에 있어서, 상기 표면활성화된 탄소섬유 전극은 산소-함유기(oxygen-containing groups)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0011] 일 실시형태에 있어서, 상기 산소-함유기는, 히드록실기 및 카르보닐기를 포함하고, 상기 표면활성화된 탄소섬유 전극 중 상기 산소-함유기의 함량은 40 % 내지 60 %인 것일 수 있다.
- [0012] 일 실시형태에 있어서, 상기 산소-함유기는, C-O, C=O 및 O-C=O 결합을 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] 일 실시형태에 있어서, 상기 C-O 결합은, 상기 표면활성화된 탄소섬유 전극 중 10 % 내지 16 %, 상기 C=O 결합은 상기 표면활성화된 탄소섬유 전극 중 8 % 내지 15 %, 및 상기 O-C=O 결합은 상기 표면활성화된 탄소섬유 전극 중 3 % 내지 5 %인 것일 수 있다.
- [0014] 일 실시형태에 있어서, 상기 산소-함유기는 상기 탄소섬유 표면 상에서 탄소화 또는 흑연화된 고분자에 의해 형성된 것일 수 있다.
- [0015] 일 실시형태에 있어서, 상기 고분자는, 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVDF), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol; PVA), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate; PVAc), 폴리스티렌(polystyrene; PS), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate; PMMA), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(poly(n-butyl acrylate); PBA), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile; PAN), 폴리아닐린(polyaniline; PANi), 폴리아크릴산(polyacrylic acid; PAA), 폴리에스테르-아마이드(polyester-amides; PEA), 폴리에틸렌(polyethylene; PE), 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride; PVC), 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride; PVDC), 폴리우레탄(polyurethane; PU), 폴리클로로프렌(polychloroprene), 폴리이소프렌(polyisoprene) 및 폴리부타디엔(polybutadiene)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0016] 일 실시형태에 있어서, 상기 탄소섬유는, 1,000 개 내지 10,000 개의 필라멘트로 이루어진 다발이고, 상기 탄소섬유의 개별 섬유 직경은, 5 μm 내지 30 μm 인 것일 수 있다.
- [0017] 일 실시형태에 있어서, 상기 표면활성화된 탄소섬유 전극은, 2 가닥 이상의 탄소섬유가 꼬여지거나 직조된 것일 수 있다.
- [0018] 일 실시형태에 있어서, 상기 표면활성화된 탄소섬유 전극은, Z형 꼬임 구조를 가지며, 꼬임 간격 10 μm 내지 50 μm 및 꼬임 각도 25 ° 내지 75 ° 인 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 있어서, 상기 표면활성화된 탄소섬유 전극은, 10 m^2g^{-1} 내지 100 m^2g^{-1} 비표면적, 0.01 cm^3g^{-1} 내지 0.1 cm^3g^{-1} 기공부피, 1 nm 내지 5 nm 의 평균 기공 크기, 40 % 내지 50 % 마이크로 기공 부피분율 및 50 % 내지 60 % 메조 기공 부피분율 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

- [0020] 일 실시형태에 있어서, 상기 겔 전해질은, 폴리비닐알코올(PVA), 황산바나듐(VOSO_4), 황산아연(ZnSO_4), 인산(H_3PO_4), 황산(H_2SO_4), 수산화 나트륨(NaOH), 수산화 칼륨(KOH), 수산화 칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 및 수산화 마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0021] 일 실시형태에 있어서, 상기 겔 전해질이 코팅된 표면활성화된 탄소섬유 전극은 적어도 두 개이고, 상기 두 개의 겔 전해질이 코팅된 표면활성화된 탄소섬유 전극은 왼쪽 또는 오른쪽으로 꼬아진 것일 수 있다.
- [0022] 일 실시형태에 있어서, 상기 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터는, $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ 내지 $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ 범위의 전류밀도에서 500 mF cm^{-2} 내지 $1,000 \text{ mF h cm}^{-2}$ 의 비정전용량을 가지는 것일 수 있다.
- [0023] 일 실시형태에 있어서, $300 \mu\text{A cm}^{-2}$ 내지 $500 \mu\text{A cm}^{-2}$ 범위의 전류밀도에서 2,000번의 충/방전시 70 % 이상의 정전용량 보유(capacitance retention)를 가지는 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 다른 실시예에 따른 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터의 제조방법은, 탄소섬유를 고분자 용액에 함침시켜 상기 탄소섬유에 고분자를 코팅하는 단계; 고분자가 코팅된 탄소섬유를 열처리하여 마이크로-메조 다공성(micro-meso porous)을 가지는 표면활성화된 탄소섬유를 준비하는 단계; 및 상기 표면활성화된 탄소섬유 상에 겔 전해질을 코팅하는 단계;를 포함한다.
- [0025] 일 실시형태에 있어서, 상기 고분자 용액은, 고분자 및 용매를 포함하는 것일 수 있다.
- [0026] 일 실시형태에 있어서, 상기 고분자는, 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVDF), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol; PVA), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate; PVAc), 폴리스티렌(polystyrene; PS), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate; PMMA), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(poly(n-butyl acrylate); PBA), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile; PAN), 폴리아닐린(polyaniline; PANi), 폴리아크릴산(polyacrylic acid; PAA), 폴리에스테르-아마이드(polyester-amides; PEA), 폴리에틸렌(polyethylene; PE), 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride; PVC), 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride; PVDC), 폴리우레탄(polyurethane; PU), 폴리클로로프렌(polychloroprene), 폴리이소프렌(polyisoprene) 및 폴리부타디엔(polybutadiene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0027] 일 실시형태에 있어서, 상기 용매는, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올 및 디클로로메탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0028] 일 실시형태에 있어서, 상기 고분자가 코팅된 탄소섬유를 열처리하는 단계는, 300°C 내지 900°C 온도; 및 공기, N_2 및 Ar로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 분위기;에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0029] 일 실시형태에 있어서, 상기 표면활성화된 탄소섬유 상에 겔 전해질을 코팅하는 단계는, 상기 표면활성화된 탄소섬유를 꼬거나 직조한 이후에 겔 전해질을 상기 표면활성화된 탄소섬유 상에 코팅하거나, 또는 상기 표면활성화된 탄소섬유 상에 겔 전해질을 코팅하는 것일 수 있다.
- [0030] 일 실시형태에 있어서, 상기 코팅은 브러쉬 페인팅(brush painting), 분사 코팅(spray coating), 스핀 코팅(spin coating) 또는 딥 코팅(dip coating) 방법을 포함하는 것일 수 있다.
- [0031] 일 실시형태에 있어서, 상기 표면활성화된 탄소섬유 상에 겔 전해질을 코팅하는 단계 이후에, 상기 열처리된 탄소섬유를 꼬거나 직조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터는 마이크로-메조 다공성(micro-meso porous) 탄소섬유 전극과 산화환원 매개체를 포함한 겔 전해질을 포함함으로써 마이크로-메조 다공성 탄소섬유 전극은 슈퍼커패시터의 기본 메커니즘인 표면에서의 이온 흡착 및 탈착 거동을 더욱 효율적으로 활용하고, 산화환원 매개체를 통하여 탄소 섬유의 표면에서 산화환원 반응을 유도하여 유사커패시터의 거동을 유도할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터의 제조방법은, 표면활성화된 탄소섬유 전극 및 산화환원 겔 전해질을 적용하여 높은 전기 화학적 성능 및 기계적 유연성과 함께 고성능 섬유형 플렉시블 슈퍼커패시

터를 제공할 수 있다. 열처리에 의한 고분자의 탈수소화 반응으로 인해 표면적이 증가하고, 표면적 증가와 탄소섬유 표면의 산소-함유기의 증가로 인해 각각 전기화학적 활성 부위의 수와 이온 확산이 개선될 수 있다. 또한, 탄소섬유 표면의 산소-함유기 수의 증가와 관련하여 향상된 습윤성으로 인해 더욱 조밀해진 전극과 전해질 사이의 계면을 효과적으로 활용하여 초고속 사이클링 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 산화환원 겔 전해질의 도입 및 산소 전달을 통한 탄소 표면의 히드록실기 및 카르보니기와 반응은 전하 저장 능력을 향상시켰다.

[0035] 따라서, 표면활성화된 탄소섬유의 마이크로-메조 다공성으로 뛰어난 전기 화학적 동역학 및 에너지 저장 성능뿐만 아니라, 우수한 기계적 유연성으로 인하여 스트레칭, 구부림, 매듭, 접힘, 말린 상태 등에서 뛰어난 정전 용량 유지율을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 마이크로-메조 다공성 탄소섬유의 개략도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 마이크로-메조 다공성 탄소섬유와 산화환원 첨가제 전해질로 구성된 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터의 제조 공정을 보여주는 개략도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 탄소 섬유, 마이크로 다공성 탄소 섬유 및 마이크로-메조 다공성 탄소 섬유의 구조적 특성 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 탄소섬유, 미세다공성 탄소섬유, 마이크로-메조 다공성 탄소섬유 의 표면 특성 및 열적 특성 분석을 나타낸다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 탄소 섬유, 마이크로 다공성 탄소 섬유 및 마이크로-메조 다공성 탄소 섬유의 화학적 조성을 나타낸다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 (a) 탄소 섬유, (b) 마이크로 다공성 탄소 섬유 및 (c) 마이크로 메조 다공성 탄소 섬유의 측정된 접촉각 이미지이다.

도 7a는 본 발명의 실시예에 따른 탈이온수(DI water), 균질 H_3PO_4 -PVA 전해질 및 VOSO_4 - H_3PO_4 -PVA 전해질을 보여주는 사진이다.

도 7b는 본 발명의 실시예에 따른 H_3PO_4 -PVA 및 VOSO_4 - H_3PO_4 -PVA 겔 전해질의 라만 스펙트럼을 나타낸다.

도 7c는 본 발명의 실시예에 따른 H_3PO_4 -PVA VOSO_4 - H_3PO_4 -PVA 겔 전해질의 이온 전도도를 나타낸 그래프이다.

도 7d는 본 발명의 실시예에 따른 CFS-MMRE의 단면 SEM 이미지이다.

도 8a 내지 도 8c는 본 발명의 실시예에 따른 CFS-MMRE의 전기화학적 성능 평가를 나타낸다.

도 9a 내지 도 9d는 본 발명의 실시예에 따른 에너지 저장 결과 성능 테스트를 나타낸다.

도 10a는 본 발명의 실시예에 따른 CFS-MMRE 의 직선, 구부러짐, 매듭, 접힘 및 압연 상태의 비정전 용량을 나타낸다.

도 10b는 본 발명의 실시예에 따른 CFS-MMRE 의 기계적 유연성을 나타낸다.

도 10c는 본 발명의 실시예에 따른 직렬 연결된 CFS-MMRE 의 대규모 직조를 보여주는 사진 이미지이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 CFS-MMRE 의 전기 화학적 활성 사이트 수 증가, 효율적인 이온 확산 및 가역 패러데이 반응을 포함한 장점의 개략도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

[0039] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또

는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0040] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 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.

[0042] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0043] 또한, 실시예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다.

[0044] 어느 하나의 실시예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시예에 기재한 설명은 다른 실시예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0046] 이하, 본 발명의 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터 및 그의 제조 방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터는, 표면 상에 마이크로-메조 다공성(micro-meso porous)을 가지는 표면활성화된 탄소섬유 전극; 및 상기 표면활성화된 탄소섬유 전극 상에 코팅된 겔 전해질;을 포함한다.

[0049] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터의 개략도이다.

[0050] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터(100)는, 표면활성화된 탄소섬유 전극(110) 및 겔 전해질(120)을 포함한다.

[0051] 일 실시형태에 있어서, 상기 표면활성화된 탄소섬유 전극(110)은 산소-함유기(oxygen-containing groups)를 포함하는 것일 수 있다.

[0052] 일 실시형태에 있어서, 상기 산소-함유기는 상기 표면활성화된 탄소섬유의 습윤성을 향상시키는 것일 수 있다.

[0053] 일 실시형태에 있어서, 상기 산소-함유기는 상기 탄소섬유 표면 상에서 탄소화 또는 흑연화된 고분자에 의해 형성된 것일 수 있다.

[0054] 일 실시형태에 있어서, 상기 고분자는, 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVDF), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol; PVA), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate; PVAc), 폴리스티렌(polystyrene; PS), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate; PMMA), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(poly(n-butyl acrylate); PBA), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile; PAN), 폴리아닐린(polyaniline; PANi), 폴리아크릴산(polyacrylic acid; PAA), 폴리에스테르-아마이드(polyester-amides; PEA), 폴리에틸렌(polyethylene; PE), 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride; PVC), 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride; PVDC), 폴리우레탄(polyurethane; PU), 폴리클로로프렌(polychloroprene), 폴리이소프렌(polyisoprene) 및 폴리부타디엔(polybutadiene)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0055] 바람직하게는, 상기 고분자는, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA)인 것일 수 있다.

[0056] 일 실시형태에 있어서, 상기 산소-함유기는, 히드록실기 및 카르보닐기를 포함하고, 상기 표면활성화된 탄소섬

유 전극 중 상기 산소-함유기의 함량은 40 % 내지 60 %인 것일 수 있다.

- [0057] 일 실시형태에 있어서, 상기 산소-함유기는, C-O, C=O 및 O-C=O 결합을 포함하는 것일 수 있다.
- [0058] 일 실시형태에 있어서, 상기 C-O 결합은, 상기 표면활성화된 탄소섬유 전극 중 10 % 내지 16 %, 상기 C=O 결합은 상기 표면활성화된 탄소섬유 전극 중 8 % 내지 15 %, 및 상기 O-C=O 결합은 상기 표면활성화된 탄소섬유 전극 중 3 % 내지 5 %인 것일 수 있다.
- [0059] 일 실시형태에 있어서, 상기 산소-함유기 중 C-O, -OH, O-C=O 및 -COOH 결합 원자 백분율이 상기 범위를 벗어나는 경우 표면활성화가 효과적으로 되지 않아 산화환원 전해질을 도입하여도 산화 환원 반응을 촉진하지 못하고 에너지 저장 능력이 저하될 수 있다.
- [0060] 일 실시형태에 있어서, 상기 산소-함유기는, 상기 표면활성화된 탄소섬유 제조 시 열처리에 의한 고분자의 탈수소화 반응으로 인해 표면적이 증가하고, 표면적 증가와 탄소섬유 표면의 산소-함유기의 증가로 인해 각각 전기 화학적 활성 부위의 수와 이온 확산이 개선될 수 있다.
- [0061] 일 실시형태에 있어서, 상기 탄소섬유는, 1,000 개 내지 10,000 개의 필라멘트로 이루어진 다발인 것일 수 있다.
- [0062] 일 실시형태에 있어서, 상기 탄소섬유는, 1,000 개 내지 8,000 개, 1,000 개 내지 5,000 개, 1,000 개 내지 3,000 개, 2,000 개 내지 10,000 개, 2,000 개 내지 8,000 개, 2,000 개 내지 5,000 개, 3,000 개 내지 10,000 개, 3,000 개 내지 5,000 개의 필라멘트로 이루어진 다발인 것일 수 있다.
- [0063] 바람직하게는, 상기 탄소섬유는, 3,000 개 이상의 필라멘트로 이루어진 다발이인 것일 수 있다.
- [0064] 일 실시형태에 있어서, 상기 탄소섬유의 개별 섬유 직경은, 5 μm 내지 30 μm ; 5 μm 내지 25 μm ; 5 μm 내지 15 μm ; 5 μm 내지 10 μm ; 10 μm 내지 30 μm ; 10 μm 내지 25 μm ; 10 μm 내지 20 μm ; 10 μm 내지 15 μm ; 15 μm 내지 30 μm ; 15 μm 내지 25 μm ; 15 μm 내지 20 μm ; 20 μm 내지 30 μm ; 20 μm 내지 25 μm ; 20 μm 내지 30 μm ; 20 μm 내지 25 μm ; 또는 25 μm 내지 30 μm ;인 것일 수 있다.
- [0065] 상기 직경 범위 내에 포함되면 기계적 유연성을 유지하면서 탄소섬유의 개선된 전기화학적 성능을 제공할 수 있다. 즉, 다공성 구조의 조정을 통해서 전기 화학적 반응 영역을 확장시켜 전기 화학적 활성 부위와 이온 확산 능력을 향상시킬 수 있다.
- [0066] 일 실시형태에 있어서, 상기 표면활성화된 탄소섬유 전극은, 2 가닥 이상의 탄소섬유가 꼬여지거나 직조된 것일 수 있다.
- [0067] 일 실시형태에 있어서, 상기 표면활성화된 탄소섬유 전극은, 꼬임 구조를 갖는 실 형태이거나 상기 탄소섬유들이 직조된 원단일 수 있다. 상기 원단은, 상기 탄소섬유 단독 또는 다른 섬유와 함께 직조될 수 있다.
- [0068] 일 실시형태에 있어서, 상기 표면활성화된 탄소섬유 전극은, Z형 꼬임 구조로 꼬여질 수 있다. 또한, 상기 직조는, 탄소섬유 또는 상기 꼬여진 탄소섬유로 직조될 수 있고, 필요 시 본 발명에 의한 탄소섬유 외에 다른 섬유가 더 포함될 수 있다.
- [0069] 일 실시형태에 있어서, Z 꼬임 형태를 가지며, 예를 들어, 꼬임 간격 10 μm 내지 50 μm 및 꼬임 각도 25 ° 내지 75 ° 일 수 있다. 상기 꼬임 간격 및 꼬임 각도 범위 내에 포함되면 기계적 특성 및 유연성을 유지하면서 탄소섬유의 개선된 전기화학적 발현 및 활용에 유리할 수 있다.
- [0070] 일 실시형태에 있어서, 상기 표면활성화된 탄소섬유 전극은, 10 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 내지 100 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 비표면적, 0.01 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ 내지 0.1 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ 기공부피, 1 nm 내지 5 nm 의 평균 기공 크기, 40 % 내지 50 % 마이크로 기공 부피분율 및 50 % 내지 60 % 메조 기공 부피분율 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0071] 즉, 본원 발명에서는 다공성 조정을 통해 비표면적을 증가시키고, 마이크로 기공 및 메조 기공을 모두 포함하는 마이크로-메조 다공성을 형성하여 기공 크기, 부피 분율 등을 제어할 수 있다. 상기 언급한 범위 내에 포함되면 전기 화학적 활성 부위와 이온 확산 능력을 개선시켜 비 정전용량, 고율속 성능 등을 향상시키는 효과를 얻을 수 있다.
- [0072] 일 실시형태에 있어서, 상기 겔 전해질(120)은, 폴리비닐알코올(PVA), 황산바나듐(VOSO_4), 황산아연(ZnSO_4), 인산(H_3PO_4), 황산(H_2SO_4), 수산화 나트륨(NaOH), 수산화 칼륨(KOH), 수산화 칼슘(Ca(OH)_2) 및 수산화 마그네슘

($\text{Mg}(\text{OH})_2$)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

- [0073] 상기 표면활성화된 탄소섬유 전극은, 애노드 및/또는 캐소드로 사용될 수 있다.
- [0074] 일 실시형태에 있어서, 상기 겔 전해질이 코팅된 표면활성화된 탄소섬유 전극은 적어도 두 개이고, 상기 두 개의 겔 전해질이 코팅된 표면활성화된 탄소섬유 전극은 왼쪽 또는 오른쪽으로 꼬아진 것일 수 있다.
- [0075] 예를 들어, 상기 겔 전해질이 코팅된 표면활성화된 탄소섬유 전극은 각각, 애노드 및 캐소드 두 개를 포함하고, 상기 두 개의 겔 전해질이 코팅된 표면활성화된 탄소섬유 전극은 S 형 꼬임 형태로 꼬아진 것일 수 있다.
- [0076] 일 실시형태에 있어서, 상기 겔 전해질 코팅된 표면활성화된 탄소섬유 전극은, 애노드, 캐소드 및 집전체의 기능을 갖는 것으로, 상기 겔 전해질의 코팅을 통해 탄소섬유들이 전기화학적으로 분리되고, 이는 애노드 및 캐소드가 전해질에 의해서 분리된 것을 의미할 수 있다.
- [0077] 일 실시형태에 있어서, 상기 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터는, $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ 내지 $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ 범위의 전류밀도에서 500 mF cm^{-2} 내지 $1,000 \text{ mF h cm}^{-2}$ 의 비정전용량을 가지는 것일 수 있다.
- [0078] 일 실시형태에 있어서, $300 \mu\text{A cm}^{-2}$ 내지 $500 \mu\text{A cm}^{-2}$ 범위의 전류밀도에서 2,000번의 충/방전시 70 % 이상의 정전용량 보유(capacitance retention)를 가지는 것일 수 있다.
- [0079] 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터는 마이크로-메조 다공성(micro-meso porous) 탄소섬유 전극과 산화환원 매개체를 포함한 겔 전해질을 포함함으로써 마이크로-메조 다공성 탄소섬유 전극은 슈퍼커패시터의 기본 메커니즘인 표면에서의 이온 흡착 및 탈착 거동을 더욱 효율적으로 활용하고, 산화환원 매개체를 통하여 탄소 섬유의 표면에서 산화환원 반응을 유도하여 유사커패시터의 거동을 유도할 수 있다.
- [0080] 본 발명에서 마이크로-메조 다공성 탄소섬유와 산화환원 첨가제 전해질을 가지는 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터(Carbon-fiber-based supercapacitors(CFSs) with micro-meso porous carbon fibers electrodes and a redox additive electrolyte; CFS-MMRE)를 이용한 웨어러블 에너지 저장장치 개발을 목표로 하였다. 마이크로-메조 다공성 탄소 섬유는 고분자의 탈수소화를 통해 제조되었으며, 그 후 비표면적과 산소-함유기의 수가 증가시키기 위해 표면이 활성화되어 전기화학적 활성 사이트가 증가하고 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 반응에 대한 VOSO_4 의 추가적인 유사 용량 기여가 발생했다. 그 결과 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터는 뛰어난 전기화학 동역학 및 에너지 저장 성능을 입증했으며, 이는 다공성 조정 및 가역 패러데이 산화환원 반응의 시너지 효과에 기인한다. 또한, 마이크로-메조 다공성 탄소섬유와 산화환원 첨가제 전해질을 가지는 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터는 극도로 구부러지는 상황에서 뛰어난 기계적 유연성과 정전 용량 유지를 나타내어 섬유 직조 및 발광 장치(LED) 전원 공급과 같은 실용적인 응용 분야에 적합할 수 있다.
- [0082] 본 발명의 다른 실시예에 따른 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터의 제조방법은, 탄소섬유를 고분자 용액에 침지시켜 상기 탄소섬유에 고분자를 코팅하는 단계; 고분자가 코팅된 탄소섬유를 열처리하여 마이크로-메조 다공성(micro-meso porous)을 가지는 표면활성화된 탄소섬유를 준비하는 단계; 및 상기 표면활성화된 탄소섬유 상에 겔 전해질을 코팅하는 단계;를 포함한다.
- [0083] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 표면활성화된 탄소섬유 전극 및 산화환원 전해질을 포함하는 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터의 제조공정을 나타낸 개략도이다.
- [0084] 먼저, 탄소섬유를 고분자 용액에 침지시켜 상기 탄소섬유에 고분자를 코팅한다.
- [0085] 일 실시형태에 있어서, 상기 고분자 용액은, 고분자 및 용매를 포함하는 것일 수 있다.
- [0086] 일 실시형태에 있어서, 상기 고분자는, 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVDF), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol; PVA), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate; PVAc), 폴리스티렌(polystyrene; PS), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate; PMMA), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(poly(n-butyl acrylate); PBA), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile; PAN), 폴리아닐린(polyaniline; PANi), 폴리아크릴산(polyacrylic acid; PAA), 폴리에스테르-아마이드(polyester-amides; PEA), 폴리에틸렌(polyethylene; PE), 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride; PVC), 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride; PVDC), 폴리우레탄(polyurethane; PU),

폴리클로로프렌(polychloroprene), 폴리이소프렌(polyisoprene) 및 폴리부타디엔(polybutadiene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0087] 바람직하게는, 상기 고분자는 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate; PMMA)를 포함한 것일 수 있다.

[0088] 일 실시형태에 있어서, 상기 용매는, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올 및 디클로로메탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0089] 바람직하게는, 상기 용매는 디클로로메탄인 것일 수 있다.

[0090] 도 2의 (a)에 도시된 바와 같이, 전극과 집전체 역할을 할 탄소섬유 필라멘트 3,000 개를 준비하고, 상기 탄소섬유에 고분자, 예를 들어, 디클로로메탄에 PVP와 PMMA가 용해된 혼합용액을 코팅하는 것일 수 있다. 탄소섬유는 매우 유연하고 우수한 전기 전도성을 나타낸다.

[0091] 이어서, 고분자가 코팅된 탄소섬유를 열처리하여 마이크로-메조 다공성(micro-meso porous)을 가지는 표면활성화된 탄소섬유를 준비한다.

[0092] 도 2의 (b)에 도시된 바와 같이, 열처리에 의한 표면 활성화 공정을 거치는 것일 수 있다.

[0093] 일 실시형태에 있어서, 상기 고분자가 코팅된 탄소섬유를 열처리하는 단계는, 300 °C 내지 900 °C, 300 °C 내지 800 °C, 300 °C 내지 700 °C, 300 °C 내지 600 °C, 300 °C 내지 500 °C, 300 °C 내지 400 °C, 400 °C 내지 900 °C, 400 °C 내지 800 °C, 400 °C 내지 700 °C, 400 °C 내지 600 °C, 400 °C 내지 500 °C, 500 °C 내지 900 °C, 500 °C 내지 800 °C, 500 °C 내지 700 °C, 500 °C 내지 600 °C, 600 °C 내지 900 °C, 600 °C 내지 800 °C, 600 °C 내지 700 °C, 또는 700 °C 내지 900 °C, 700 °C 내지 800 °C, 800 °C 내지 900 °C 온도; 및 공기, N₂ 및 Ar로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 분위기;에서 수행되는 것일 수 있다.

[0094] 바람직하게는, 상기 열처리는 300 °C 내지 500 °C 온도; 및 공기 분위기에서 수행되는 것일 수 있다.

[0095] 상기 범위 내에 포함되면 마이크로-메조기공 형성과 이원자 공동 도핑에 의한 시너지 효과의 발현에 유리하여 표면활성화된 탄소섬유의 전기화학적, 기계적 특성 및 유연성 개선뿐만 아니라 에너지저장 성능을 개선시키는 데 유리할 수 있다.

[0096] 온도 상승에 따라 탄소섬유를 탈수소화하여 PVP와 PMMA가 분해되어 다공성 구조와 산소 작용기를 형성하는 것일 수 있다.

[0097] 도 2의 (c)에 도시된 바와 같이, 산소는 탄소와 결합하여 일산화탄소 및 이산화탄소와 같은 생성물을 생성하여 표면적이 큰 마이크로-메조 다공성 구조를 형성하였다.

[0098] 일 실시형태에 있어서, 상기 열처리에 의해 고분자의 탈수소화로 인한 수소와 산소가 손실될 수 있으며, 탄소 소모를 수반하는 탈수소화 과정에서 표면이 마이크로-메조 기공 구조로 형성될 수 있다.

[0099] 예를 들어, PVP가 주로 마이크로 다공성 구조를 형성하고, PMMA는 메조 다공성 구조의 형성에 기여하는 것일 수 있다.

[0100] 다음은, 상기 표면활성화된 탄소섬유 상에 겔 전해질을 코팅한다.

[0101] 일 실시형태에 있어서, 상기 표면활성화된 탄소섬유 상에 겔 전해질을 코팅하는 단계는, 상기 표면활성화된 탄소섬유를 꼬거나 직조한 이후에 겔 전해질을 상기 표면활성화된 탄소섬유 상에 코팅하거나, 또는 상기 표면활성화된 탄소섬유 상에 겔 전해질을 코팅하는 것일 수 있다.

[0102] 일 실시형태에 있어서, 상기 겔 전해질은, 폴리비닐알코올(PVA), 황산바나듐(VOSO₄), 황산아연(ZnSO₄), 인산(H₃PO₄), 황산(H₂SO₄), 수산화 나트륨(NaOH), 수산화 칼륨(KOH), 수산화 칼슘(Ca(OH)₂) 및 수산화 마그네슘(Mg(OH)₂)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0103] 상기 겔 전해질은, 바람직하게는, 황산바나듐(VOSO₄)-인산(H₃PO₄)-폴리비닐알코올(PVA)인 것일 수 있다.

[0104] 일 실시형태에 있어서, 상기 코팅은 브러쉬 페인팅(brush painting), 분사 코팅(spray coating), 스핀 코팅(spin coating) 또는 딥 코팅(dip coating) 방법을 포함하는 것일 수 있다.

- [0105] 바람직하게는, 상기 코팅은 브러쉬 페인팅(brush painting) 방법으로, 상기 표면활성화된 탄소섬유 상에 젤 전해질을 코팅하는 것일 수 있다.
- [0106] 일 실시형태에 있어서, 상기 고분자 용액을 이용하여 다양한 코팅 방법으로 상기 탄소섬유의 표면 및/또는 내부까지 고분자 용액을 코팅할 수 있으며, 예를 들어, 스프레이 분사 공정, 함침(또는, 침지) 공정 등을 이용할 수 있다.
- [0107] 마이크로-메조 다공성 탄소 섬유의 표면에 젤 전해질을 코팅하여 활성 영역과 리드 영역을 분리하는 것일 수 있다.
- [0108] 예를 들어, 도 2의 (d)에 도시된 바와 같이, 전해질이 코팅된 2개의 섬유를 S자 모양으로 꼬아서 애노드 및 캐소드가 분리되도록 함으로써 슈퍼커패시터 내부의 빈 공간을 감소시켰다.
- [0109] 일 실시형태에 있어서, 상기 표면활성화된 탄소섬유 상에 젤 전해질을 코팅하는 단계 이후에, 상기 열처리된 탄소섬유를 꼬거나 직조하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리하는 단계 이후에 열처리된 탄소섬유를 꼬거나 직조할 수 있으며, 2개 이상의 탄소섬유를 다양한 꼬임 형태로 꼬우거나 매듭지거나 일반적으로 알려진 섬유의 직조 방식을 이용하여 원단을 형성할 수 있다. 상기 직조 방식은, 필요 시 꼬여진 탄소섬유와 다른 섬유와 함께 직조되거나 상기 꼬여진 탄소섬유들로 직조될 수 있다.
- [0110] 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터의 제조방법은, 표면활성화된 탄소섬유 전극 및 산화환원 젤 전해질을 적용하여 높은 전기 화학적 성능 및 기계적 유연성과 함께 고성능 섬유형 플렉시블 슈퍼커패시터를 제공할 수 있다. 열처리에 의한 고분자의 탈수소화 반응으로 인해 표면적이 증가하고, 표면적 증가와 탄소섬유 표면의 산소-함유기의 증가로 인해 각각 전기화학적 활성 부위의 수와 이온 확산이 개선될 수 있다. 또한, 탄소섬유 표면의 산소-함유기 수의 증가와 관련하여 향상된 습윤성으로 인해 더욱 조밀해진 전극과 전해질 사이의 계면을 효과적으로 활용하여 초고속 사이클링 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 산화환원 젤 전해질의 도입 및 산소 전달을 통한 탄소 표면의 히드록실기 및 카르보니기와 반응은 전하 저장 능력을 향상시켰다.
- [0111] 따라서, 표면활성화된 탄소섬유의 마이크로-메조 다공성으로 뛰어난 전기 화학적 동역학 및 에너지 저장 성능뿐만 아니라, 우수한 기계적 유연성으로 인하여 스트레칭, 구부림, 매듭, 접힘, 말린 상태 등에서 뛰어난 정전 용량 유지율을 제공할 수 있다.
- [0113] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0114] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0116] 본 발명의 실시예에서는 마이크로-메조 다공성 탄소 섬유 전극과 산화환원 첨가제 전해질을 가지는 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터 (CFS with micro-meso porous carbon fibers electrodes and a redox additive electrolyte; CFS-MMRE)를 제조하였다. CFS-MMRE는 뛰어난 전기화학적 성능, 각각 $70 \mu\text{A cm}^{-2}$ 의 전류 밀도(current density)에서 876 mF cm^{-2} 의 높은 비정전 용량, $400 \mu\text{A cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 76%의 정전 용량 보유(capacitance retention)와 함께 2,000회 이상의 초고속 사이클링 안정성을 나타냈다. 또한 CFS-MMRE는 기계적 유연성, 높은 실현 가능성 및 우수한 에너지 저장 성능을 보여 웨어러블 전자 디바이스에 적합함을 보여주었다.
- [0118] **실험**
- [0119] 마이크로-메조 다공성 탄소 섬유 전극과 산화환원 첨가제 전해질을 가지는 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터(CFS-MMRE)의 제조방법은 포함된다.
- [0120] 먼저, 폴리(비닐폴리피롤리돈)(Poly(vinylpyrrolidone); PVP)과 폴리(메틸메타크릴레이트)(Poly(methyl methacrylate); PMMA)를 디클로로메탄에 녹인 용액을 이용하여 코팅액을 준비한 후 탄소 섬유에 코팅하였다. 코팅된 섬유를 공기 중에서 500°C 로 가열하여 탈수소화를 유도하고 높은 표면적을 가진 마이크로-메조 다공성 구조를 생성했다.

[0121] 또한, 비교를 위해 PVP만을 사용하여 코팅된 마이크로 다공성 탄소섬유를 준비하였다. 다음으로 탈이온수에 0.8 M VOSO_4 , 2.0 M 인산(H_3PO_4), 폴리비닐알코올(PVA) 2 g을 혼합하여 겔 전해질을 제조한 후 겔 전해질을 브러시 페인팅으로 탄소 섬유 표면 위에 코팅하였다. 그 후, 전해질-코팅된 탄소섬유를 왼쪽으로 꼬아서 별도로 애노드 및 캐소드를 구성하였다. 비교를 위해, 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터(CFFs)는 산화환원 전해질을 가지는 탄소 섬유(carbon fibers with redox electrolyte; CFF-RE)와 산화환원 첨가제 전해질이 포함된 마이크로 다공성 탄소 섬유(micro porous carbon fiber with redox additive electrolyte; CFF-MRE)를 사용하여 제작되었지만 PMMA의 탈수소화는 사용되지 않았다. 샘플들의 전기화학적 특성은 표면 활성화 및 산화 환원 첨가제 전해질의 사용 측면에서 비교되었다.

[0123] 본 발명의 실시예에서는 탄소 섬유와 섬유 슈퍼커패시터의 특성을 조사하기 위해 여러 가지 분석 기술을 활용했다. 탄소 섬유의 형태 및 구조적 특성은 전계 방출 주사 전자 현미경(field emission scanning electron microscopy; FESEM)을 사용하여 조사되었다. X-선 회절(X-ray diffractometry; XRD)을 이용하여 탄소섬유의 결정구조를 조사하였고, 열중량분석(thermogravimetric analysis; TGA)을 이용하여 탄소섬유와 섬유 슈퍼커패시터의 조성을 조사하였다. 표면적 및 기공 구조는 77 K에서 질소 흡착 및 탈착을 통하여 BET(Brunauer -Emmett-Teller) 및 BJH(Barrett-Joyner - Halenda) 방법을 사용하여 분석하였다. PVP 및 PMMA의 탈수소화 과정은 시차 주사 열량계(differential scanning calorimetry; DSC)를 사용하여 조사했다. 다양한 섬유의 표면 화학결합 상태를 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS, KBSI 대전센터)을 이용하여 조사하였다. 접촉각 측정 시스템을 사용하여 제조된 샘플의 계면에서 전해질의 습윤성을 조사하였다. 겔 전해질의 화학적 성질은 라만 분광법을 이용하여 조사하였고, 겔 전해질의 이온 전도도는 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy; EIS)을 이용하여 평가하였다. 순환 전압 전류법(Cyclic voltammetry; CV)은 potentiostat/galvanostat를 사용하여 전기화학적 동역학을 조사한 반면, 울속 성능 테스트는 70~400 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 0.0~1.0 V의 전위 범위에서 수행되었다. 장기 사이클링 테스트는 최대 5000 사이클 동안 400.0 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 수행되었다.

[0125] 결과 및 논의

[0126] 도 2의 (a)에 도시된 바와 같이, 전극과 집전체 역할을 할 탄소섬유 필라멘트 3,000 개를 준비하는 것일 수 있다. 이 탄소섬유는 매우 유연하고 우수한 전기 전도성을 나타낸다. 탄소섬유 상에 PVP와 PMMA의 혼합용액을 코팅하였다.

[0127] 섬유에 PVP와 PMMA의 혼합용액을 코팅한 후, 도 2의 (b)에 도시된 바와 같이, 열처리에 의한 표면 활성화 공정을 거쳤다. 온도 상승에 따라 섬유를 탈수소화하여 PVP와 PMMA가 분해되어 다공성 구조와 산소 작용기를 형성하였다.

[0128] 도 2의 (c)에 도시된 바와 같이, 산소는 탄소와 결합하여 일산화탄소 및 이산화탄소와 같은 생성물을 생성하여 표면적이 큰 마이크로-메조 다공성 구조를 형성하였다.

[0129] 다음으로, 마이크로-메조 다공성 탄소 섬유의 표면에 브러시 페인팅 방법을 사용하여 겔 전해질을 코팅하여 활성 영역과 리드 영역을 분리하였다.

[0130] 마지막으로, 도 2의 (d)에 도시된 바와 같이, 전해질이 코팅된 2개의 섬유를 S자 모양으로 꼬아서 애노드 및 캐소드가 분리되도록 함으로써 슈퍼커패시터 내부의 빈 공간을 감소시켰다.

[0132] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 탄소 섬유, 마이크로 다공성 탄소 섬유 및 마이크로-메조 다공성 탄소 섬유의 구조적 특성 분석 결과를 나타낸 도면이다.

[0133] 도 3의 (a) 내지 (c)는 직경이 약 7-9 μm 인 개별 섬유의 1차원 구조에 대한 저배율 SEM 이미지를 보여주고, 도 3의 (d) 내지 (f)는 각 섬유의 비표면적 형태를 보여준다. 탄소 섬유 (도 3의 (d))는 흠집이 없고 매끄럽게 보인 반면, 마이크로 다공성 탄소 섬유 (도 3의 (e))와 마이크로-메조 다공성 탄소 섬유 (도 3의 (f))는 표면이 고르지 않아 기공이 있음을 나타낸다. 또한, PVP와 PMMA의 탈수소화 반응은 높은 비표면적을 가져오며, 직접적으로 전기화학적 활성 사이트의 수를 증가시키고 이온 확산 능력이 향상되었음을 보여주었다. 이는 마이크로

다공성 탄소섬유 및 마이크로-메조 다공성 탄소섬유에서 관찰되는 기공의 형성에 의한 표면활성화 때문이다 (도 3의 (e)-(f)). 탄소섬유의 전기화학적 활성 사이트 및 이온 확산 능력의 증가는 슈퍼커패시터의 성능을 향상시킬 것으로 예상된다.

[0135] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 탄소섬유, 미세다공성 탄소섬유, 마이크로-메조 다공성 탄소섬유 의 표면 특성 및 열적 특성 분석을 나타낸다.

[0136] 도 4a의 XRD 결과는 탄소 섬유, 마이크로 다공성 탄소 섬유 및 마이크로-메조 다공성 탄소 섬유의 결정 구조를 나타낸다. 그라파이트의 (002)면과 (100)면에 해당하는 피크가 각각 대략 26° 와 43° 에서 XRD 패턴으로 관찰되었다.

[0137] 도 4b의 TGA 분석 결과, 100% 중량 손실로 나타난 바와 같이 모든 섬유가 무기 불순물 없이 단 하나의 탄소상만 나타내는 것으로 나타났다. 또한, 마이크로 다공성 탄소 섬유와 마이크로-메조 다공성 탄소 섬유의 무게 감소 곡선을 탄소 섬유의 무게 감소 곡선으로 비교한 결과 곡선의 이동이 나타났으며, 이는 다공성 탄소 섬유의 표면에 증가된 표면적과 산소-함유기의 존재를 나타낸다.

[0138] 도 4c의 BET 질소 흡착/탈착 등온선은 다른 샘플의 비표면적과 다공성 구조를 나타낸다. 탄소 섬유와 마이크로 다공성 탄소 섬유는 국제 순수 및 응용 화학 연합(International Union of Pure and Applied Chemistry)에 의하면 2 nm 미만의 기공 폭을 가진 마이크로 다공성 구조를 나타냄을 나타내는 유형 I 거동을 나타냈다. 대조적으로, 마이크로-메조 다공성 탄소 섬유는 2-50 nm의 기공 폭을 가진 메조 다공성 구조를 나타내는 유형 IV 특성을 나타내어 표면 공학적 공정을 통해 섬유의 성공적인 다공성 조정을 확인했다. 특정 BET 측정값은 표 1에 나타내었다.

[0139] 표 1은 본 발명의 실시예에 따른 탄소 섬유, 마이크로 다공성 탄소 섬유 및 마이크로-메조 다공성 탄소 섬유의 비표면적, 총 기공 부피, 평균 기공 직경 및 기공 부피 분율을 나타낸 것이다.

표 1

[0140]

전본	S_{BET} [$m^2 g^{-1}$]	총 기공 부피 ($p/p_0=0.990$) [$cm^3 g^{-1}$]	평균 기공 직경 [nm]	기공 부피 분율	
				V_{micro} (%)	V_{mese} (%)
탄소 섬유	1.7	0.08	1.7	98.7	1.3
마이크로 다공성 탄소 섬유	33.9	0.02	3.4	63.6	36.4
마이크로-메조 다공성 탄소 섬유	30.8	0.02	3.7	43.7	56.2

[0141] BET 측정 결과 마이크로-메조 다공성 탄소 섬유는 향상된 비표면적($30.8 m^2 g^{-1}$), 총 기공 부피($0.02 cm^3 g^{-1}$) 및 평균 기공 직경(3.7 nm; 도 4d 및 표 1)을 나타냄을 알 수 있었다. BJH법을 이용하여 비 기공 부피와 기공 크기 분포를 조사한 결과, 마이크로-메조 다공성 탄소섬유의 메조기공 부피(56.2%)가 마이크로 다공성 탄소섬유(36.4%)보다 높은 것으로 나타났다 (도 4e). 이러한 결과는 PVP가 주로 마이크로다공성 구조를 형성하는 반면 PMMA는 메조다공성 구조의 형성에 기여함을 시사한다. 탄소 섬유의 증가된 비표면적 및 메조기공 부피는 높은 전류 밀도에서 전기 화학적 활성 사이트의 증가시키고, 유리한 이온 확산 능력을 가져 섬유 SC의 비정전용량을 향상시켜 우수한 율속 성능을 얻을 것으로 예상된다. 표면 활성화 과정에서 PVP와 PMMA의 열적 거동을 조사하기 위해 30~500 °C의 온도 범위에서 대기 분위기에서 DSC 분석을 수행했다 (도 4f). PVP와 PMMA가 표면에 존재하지 않았기 때문에 탄소 섬유의 DSC 결과에서 용융 피크가 관찰되지 않았다. 그러나 탈수소화 과정에서 PVP와 PMMA의 열분해로 인해 340 Å에서 흡열 피크가 관찰되어 수소와 산소의 손실이 발생하였다. 결과적으로, 탈수소화 공정은 마이크로-메조 다공성 구조를 갖는 표면을 형성하는 결과를 가져왔으며, 이는 탄소의 소비를 초래하였다.

[0143] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 탄소 섬유, 마이크로 다공성 탄소 섬유 및 마이크로-메조 다공성 탄소 섬유의 화학적 조성을 나타낸다.

- [0144] 메조 다공성 탄소 섬유의 XPS 결과는 도 5a 내지 도 5c에 나타났다. 신호는 284.5 eV, 285.6 eV, 287.1 eV 및 288.5 eV에서 세 가지 섬유 유형 모두의 C 1s 스펙트럼에서 신호가 관찰되었으며, 각각 C-C, C-O, C=O 및 O-C=O 그룹에 해당한다. 탄소섬유 (16.5%)와 비교하여, 표면 활성화 과정 후 (도 5d) 마이크로 다공성 탄소섬유와 마이크로-메조 다공질 탄소섬유 표면의 하이드록실기, 카르보닐기와 같은 산소-함유기 비율이 각각 30.1%, 30.0%로 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 표면 활성화 공정이 탄소 섬유의 표면 카르보닐기 및 카르복실기를 효과적으로 증가시켰음을 입증한다. 또한, 표면에 산소-함유 작용기를 도입하면 전해질의 양성자와의 산화 환원 반응이 촉진되어 높은 정전용량을 나타낸다 (도 5e).
- [0146] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 (a) 탄소 섬유, (b) 마이크로 다공성 탄소 섬유 및 (c) 마이크로 메조 다공성 탄소 섬유의 측정된 접촉각 이미지이다.
- [0147] 메조 다공성 탄소 섬유의 습윤성을 나타내는 접촉각 측정을 보여준다. 마이크로-메조 다공성 탄소 섬유 (74° ; 도 6의 (c))의 접촉각은 탄소 섬유 (83° ; 도 6의 (a))와 마이크로다공성 탄소 섬유 (92° ; 도 6의 (b))의 접촉각보다 낮았다. 이는 메조기공의 존재와 마이크로-메조 다공성 탄소섬유의 산소함유기의 증가에 기인한다. 마이크로-메조 다공성 탄소섬유의 전극 표면은 향상된 전기화학적 동역학 및 에너지 저장 용량으로 인해 효율적으로 활용될 것으로 기대된다.
- [0149] 도 7a는 본 발명의 실시예에 따른 탈이온수(DI water), 균질 H_3PO_4 -PVA 전해질 및 VOSO_4 - H_3PO_4 -PVA 전해질을 보여주는 사진이고, 도 7b는 본 발명의 실시예에 따른 H_3PO_4 -PVA 및 VOSO_4 - H_3PO_4 -PVA 겔 전해질의 라만 스펙트럼을 나타낸다. 두 전해질의 라만 스펙트럼에서 약 891.3 cm^{-1} 에서 라만 피크가 관찰되었으며 $\text{P}(\text{OH})_3$ 에 할당되었다. 985.6 cm^{-1} 에서 VOSO_4 - H_3PO_4 -PVA 전해질의 라만 스펙트럼에서 추가적인 피크가 관찰되었는데, 이는 SO_4^{2-} 의 존재에 기인하여 겔 전해질 내에 산화환원 매개체로서 VOSO_4 의 존재를 확인할 수 있었다.
- [0150] 도 7c는 본 발명의 실시예에 따른 H_3PO_4 -PVA VOSO_4 - H_3PO_4 -PVA 겔 전해질의 이온 전도도를 나타낸 그래프이다. 이 화합물 (즉, VOSO_4)은 섬유 슈퍼커패시터의 전기화학적 성능을 향상시키고, 전극-전해질 계면에서 이온 전도도를 증가시키며, 사이클링 동안 이온 확산 동역학을 개선할 수 있다.
- [0151] 도 7d는 본 발명의 실시예에 따른 CFS-MMRE의 단면 SEM 이미지이다.
- [0152] 도 7d를 참조하면, CFS-MMRE의 단면 SEM 분석은 구조적 특성을 조사하기 위해 수행되었으며, SEM 이미지는 섬유 슈퍼커패시터의 각 전극이 500-550 μm 의 직경을 나타냄을 나타낸다. 또한, 겔 전해질이 전극 재료에 빈 공간 없이 밀착되어 기계적 물성이 우수함을 확인할 수 있다.
- [0154] 도 8a 내지 도 8c는 본 발명의 실시예에 따른 CFS-MMRE의 전기화학적 성능 평가를 나타낸다.
- [0155] 도 8a는 본 발명의 실시예에 따른 CFS-MMRE의 에너지 저장 거동을 나타내고, 기능적 전기 이중층과 가역적 패러데이 산화환원 반응을 포함한다. 산소-함유기와 산화환원 매개체의 결합은 유사용량 패러데이 반응을 향상시켜 비정전 용량을 향상시킨다.
- [0156] 도 8b는 본 발명의 실시예에 따른 CFS, CFS-RE, CFS-MRE 및 CFS-MMRE의 EIS 나이퀴스트(Nyquist) 플롯을 보여준다. 두 Nyquist 플롯의 기울기가 더 가파르다는 것은 높은 표면적과 개선된 습윤성으로 인해 낮은 Warburg 임피던스와 우수한 이온 확산 동역학을 나타낸다.
- [0157] 도 8c는 본 발명의 실시예에 따른 CFS, CFS-RE, CFS-MRE 및 CFS-MMRE의 순환 전압전류법(CV) 곡선을 나타낸다. CV 측정 결과 CFS-MRE 및 CFS-MMRE가 더 큰 폐쇄 CV 영역과 등근 산화환원 피크를 나타내는 것으로 나타났다. 이는 가역적인 패러데이 산화환원 거동으로 인해 전기 활성 사이트 수가 증가하고 전하 저장 능력이 향상되었음을 나타낸다. 표면 활성화 탄소 섬유와 VOSO_4 사이의 전기화학적 거동은 CV 결과를 기반으로 식 1을 사용하여 표현할 수 있다.
- [0158] [식 1]

- [0159] $\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$
- [0160] $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 패러데이 산화환원 반응은 전극 표면에서 하이드록실기 및 카르보닐기와 산소 전달을 통해 발생한다. 충전 과정에서 VO^{2+} 는 하이드록실기의 H^+ 와 상호 작용하여 결합을 형성한 후 산소 원자가 재배치되어 표면에서 VO_2^+ 를 형성하여 H^+ 와 e^- 를 해방한다. 그 후, VO_2^+ 는 벌크 용액으로 확산되어 용액 내의 H^+ 를 대체한다. 카르보닐기의 경우, 흡착된 VO^{2+} 는 H_2O 와 상호 작용하고 전해질로 다시 확산되기 전에 이들과 전이 상태를 형성했다. 방전 과정은 충전 과정의 반대이기 때문에 전극 표면의 기능성 하이드록실기와 카르보닐기는 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 와 VOSO_4 전해질의 가역적인 패러데이 산화환원 반응에 참여할 수 있어 섬유 슈퍼커패시터의 에너지 저장 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0162] 도 9a 내지 도 9d는 본 발명의 실시예에 따른 에너지 저장 결과 성능 테스트를 나타낸다.
- [0163] 도 9a는 $70\sim 400 \mu\text{A cm}^{-2}$ 의 전류 밀도 범위에서 전위에서 제조된 슈퍼커패시터의 율속 성능을 보여준다. CFS-MMRE는 각각 $70 \mu\text{A cm}^{-2}$, $100 \mu\text{A cm}^{-2}$, $150 \mu\text{A cm}^{-2}$, $200 \mu\text{A cm}^{-2}$, 300 및 $400 \mu\text{A cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 876 mF cm^{-2} , 690 mF cm^{-2} , 528 mF cm^{-2} , 426 mF cm^{-2} , 335 mF cm^{-2} 및 289 mF cm^{-2} 의 뛰어난 비정전용량을 나타냈다. 이 장치의 율속 성능을 이전에 보고된 섬유 슈퍼커패시터 (도 9b)와 비교한 결과 CFS-MMRE의 비정전 용량 증가는 마이크로-메조 다공성 탄소 섬유의 가공된 표면에 기인한 것으로 나타났다. 이는 수많은 전기 화학적 활성 사이트를 제공하고 이온 확산 능력을 향상시켰을 뿐만 아니라 VOSO_4 의 하이드록실기 및 카르보닐기의 가역 패러데이 산화환원 반응으로 인한 추가 유사 용량성 기여를 제공했다. CFS-MMRE에 비해 CFS-MRE의 낮은 율속 특성은 이온 확산 능력이 낮은 마이크로다공성 탄소 섬유에 기인한다. 섬유형 슈퍼커패시터로서의 실제 적용에 필요한 CFS-MMRE의 전력 및 에너지 밀도는 도 9c에 나와 있다. 이 장치는 각각 $126 \mu\text{W cm}^{-2}$ 및 $720 \mu\text{W cm}^{-2}$ 의 전력 밀도에서 $109 \mu\text{Wh cm}^{-2}$ 및 $36 \mu\text{Wh cm}^{-2}$ 의 최대 에너지 밀도를 나타냈으며, 두 가지 모두 이전에 보고된 섬유 슈퍼 커패시터보다 상당히 높다. 또한, CFS-MMRE는 전극 표면의 습윤성 개선으로 이온 확산이 개선되어 2,000 사이클 후에도 정전용량 유지율이 76%로 우수한 사이클 안정성을 보였다 (도 9d).
- [0164] 섬유 슈퍼커패시터의 유연성은 웨어러블 에너지 저장 장치에서의 사용에 영향을 미치는 중요한 요소이다.
- [0165] 도 10a는 본 발명의 실시예에 따른 CFS-MMRE의 직선, 구부러짐, 매듭, 접힘 및 압연 상태의 비정전 용량을 나타낸다.
- [0166] CFS-MMRE의 탁월한 기계적 유연성은 도 10a와 같이 굽힘, 매듭, 접힘 및 롤링 상태를 포함한 다양한 상태에서 관찰되었다.
- [0167] 도 10b는 본 발명의 실시예에 따른 CFS-MMRE의 기계적 유연성을 나타낸다. CFS-MMRE의 커패시턴스 유지율은 직선 상태와 구부러진 상태 모두에서 $400.0 \mu\text{A cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 100회 반복 사이클 후에 평가되었다. 이 장치는 놀라운 기계적 성능과 높은 유연성을 보여주었다.
- [0169] 실제 응용 분야에 대한 CFS-MMRE의 실용성을 평가하기 위해 3개의 대규모($\approx 15\text{cm}$) 슈퍼커패시터를 구성했다.
- [0170] 도 10c는 본 발명의 실시예에 따른 직렬 연결된 CFS-MMRE의 대규모 직조를 보여주는 사진 이미지이다. 직물로의 전환과 발광다이오드(LED)의 성공적인 작동을 나타낸다. CFS-MMRE는 일반적인 스웨터와 같은 직물에 쉽게 통합될 수 있음을 확인할 수 있다. 또한, CFS-MMRE는 구겨진 경우에도 탁월한 정전 용량 유지를 나타냈다.
- [0172] 본 발명의 실시예에서는 탄소 전극의 표면 조정과 가역적 패러데이 반응이 유연한 섬유 슈퍼커패시터의 전기 화학적 성능을 크게 향상시킬 수 있음을 입증했다.

[0173] 도 11은 본 발명의 실시예에 따른 CFS-MMRE의 전기 화학적 활성 사이트 수 증가, 효율적인 이온 확산 및 가역 패러데이 반응을 포함한 장점의 개략도를 나타낸다.

[0174] PVP 및 PMMA의 탈수소화가 어떻게 표면적 및 메조 기공 부피를 증가시키는 지에 대한 개략도이다. 또한, 탄소 섬유 표면의 산소-함유기의 증가는 전기 화학적 활성 사이트의 수와 이온 확산을 향상시켰다. 산소-함유기의 증가로 인해 습윤성이 향상되어 전극과 전해질 사이의 조밀한 계면은 향상된 사이클링 안정성에 기여했다. 또한, VOSO_4 로 구성된 산화환원 첨가제 젤 폴리머 전해질의 혼입하여 산소 전달을 통해 탄소 표면의 하이드록실기 및 카르보닐기와 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 의 가역 패러데이 반응을 유도함으로써 에너지 저장 성능을 향상시켰다. 이러한 시너지 효과로 인해 CFS-MMRE는 뛰어난 비정전 용량, 우수한 사이클링 안정성 및 뛰어난 에너지 밀도를 나타냈다. 또한, 본 발명의 실시예를 통해 기계적 특성이 우수한 웨어러블 에너지 저장 디바이스에서 디바이스의 잠재적인 실용성을 확인하였다. 또한 직물에 원활하게 통합될 수 있음을 확인하였다.

[0176] 결론

[0177] 본 발명의 실시예에서는 CFS-MMRE를 웨어러블 전자 디바이스로 개발하였다. 그 결과 $70.0 \mu\text{A cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 876 mF cm^{-2} 의 높은 비정전용량을 갖는 CFS-MMRE의 뛰어난 전기화학적 성능과 $400.0 \mu\text{A cm}^{-2}$ 의 전류밀도에서 76%의 정전용량 보유로 2,000 사이클 동안 초고속 사이클링 안정성을 나타냈다. 개선된 전기화학적 성능은 다음과 같은 요인에 기인한다: (i) PVP와 PMMA의 탈수소화로 인해 탄소 섬유 표면의 표면적, 메조기공 부피 및 산소-함유기가 증가하여 전기화학적 활성 사이트의 수와 습윤성이 증가하여 전체 비정전용량이 증가한다; (ii) $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 로 구성되는 레독스 첨가제 젤 폴리머 전해질의 도입과 산소 전달을 통한 탄소 표면의 하이드록실기 및 카르보닐기와의 반응은 전하 저장 능력을 향상시켰다; (iii) 전극-전해질 계면의 효과적인 활용으로 인해 효율적인 이온 확산이 개선되어 사이클링 안정성이 향상되었다. CFS-MMRE의 우수한 기계적 유연성과 실용성은 전극을 직물에 직조하고 충방전 테스트를 수행하여 입증되었다. 향후 연구에서는 전극 물질의 활성화 조건과 전해질 농도를 최적화하여 에너지 저장 성능을 향상시킬 것이다.

[0178] 요약하자면, 표면 활성탄을 전극으로 사용하고 VOSO_4 를 산화환원 첨가제 젤 폴리머 전해질로 사용하면 웨어러블 에너지 저장 장치의 고급 설계를 위한 유망한 경로와 전략을 제시한다.

[0180] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

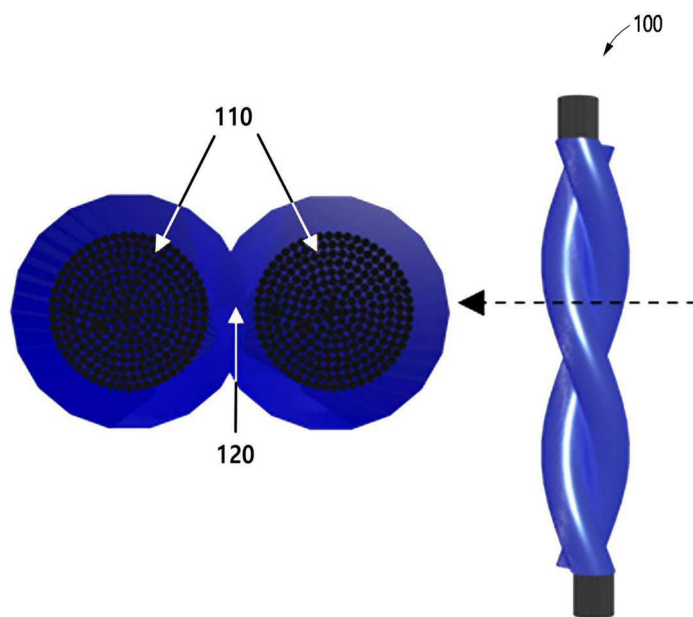
[0182] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

부호의 설명

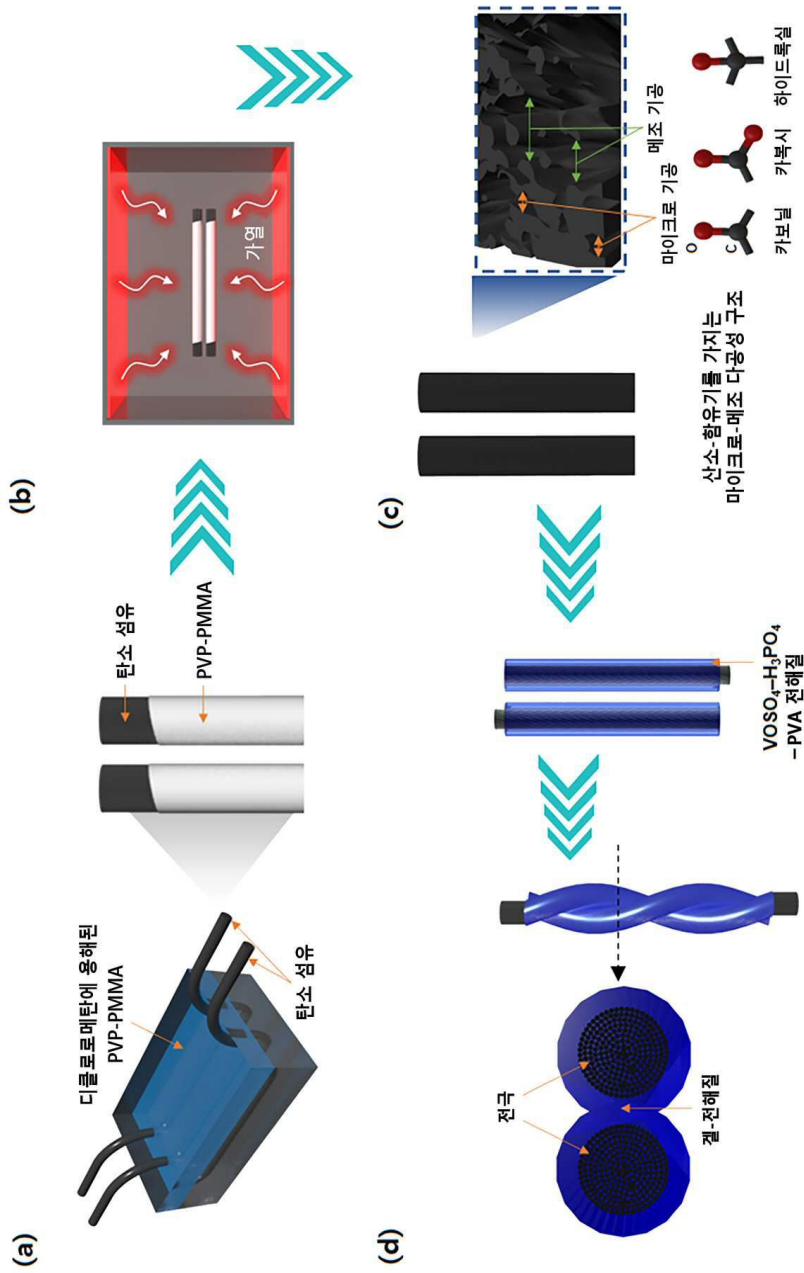
- [0184]
- 100: 탄소섬유 기반 슈퍼커패시터
 - 110: 표면활성화된 탄소섬유 전극
 - 120: 젤 전해질

도면

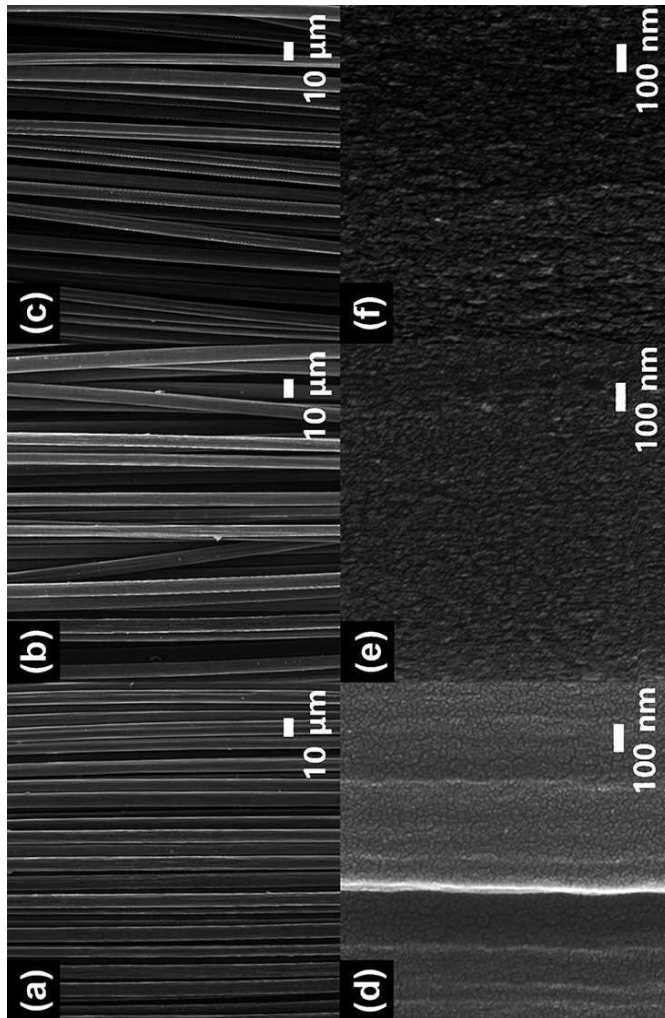
도면1



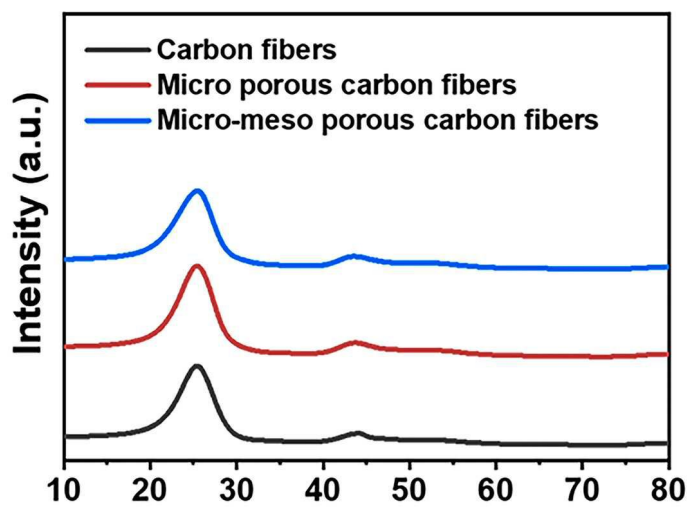
도면2



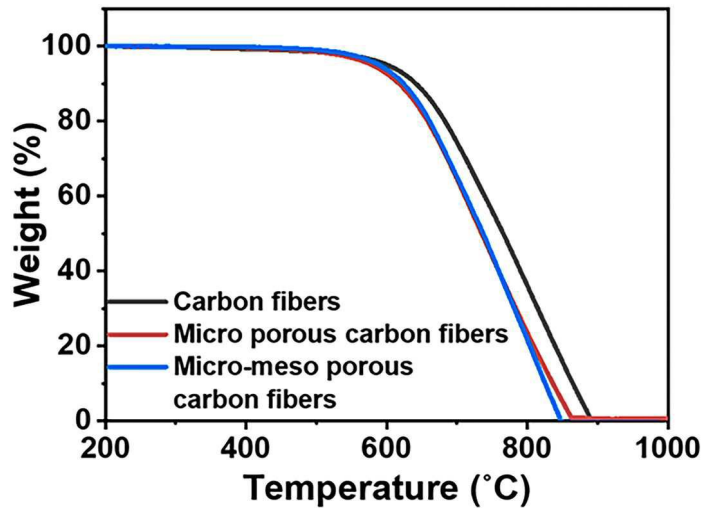
도면3



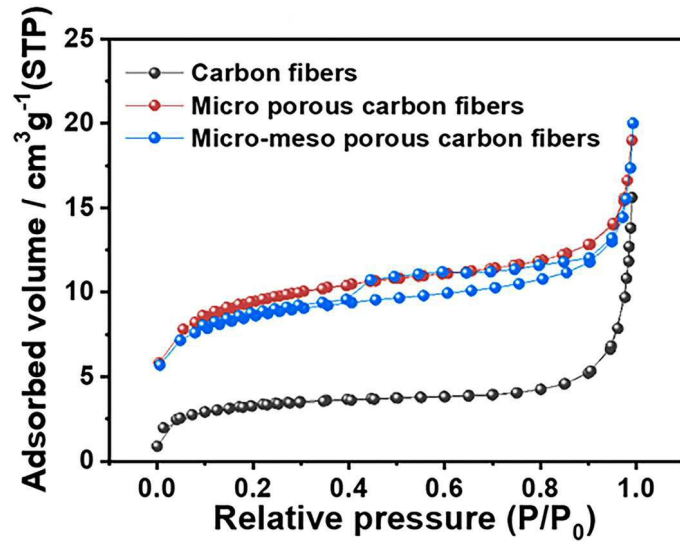
도면4a



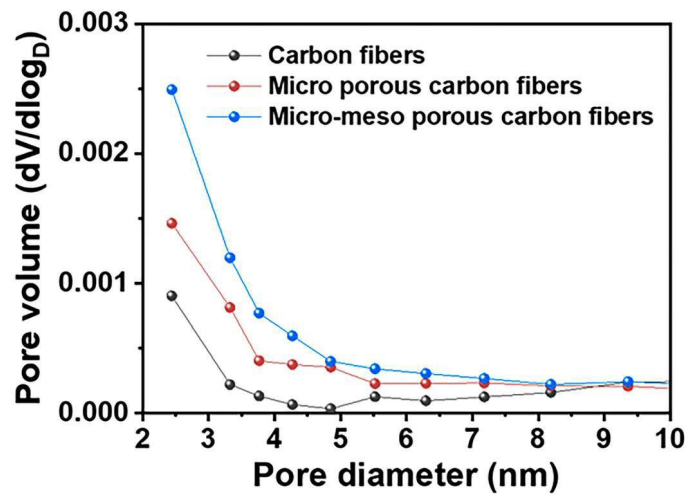
도면4b



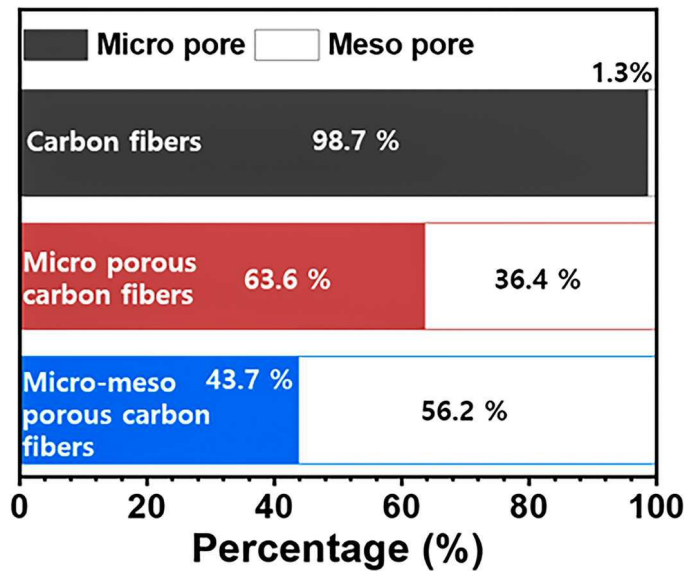
도면4c



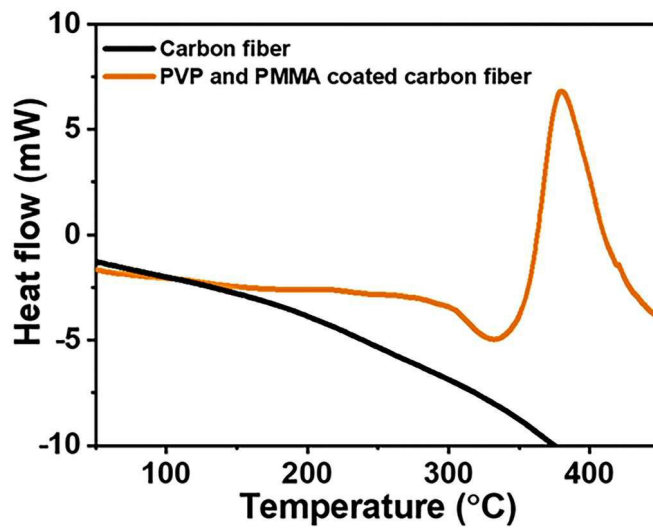
도면4d



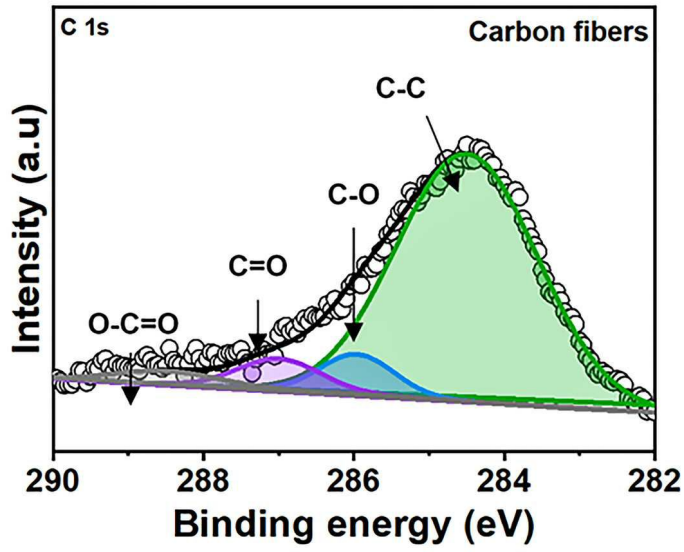
도면4e



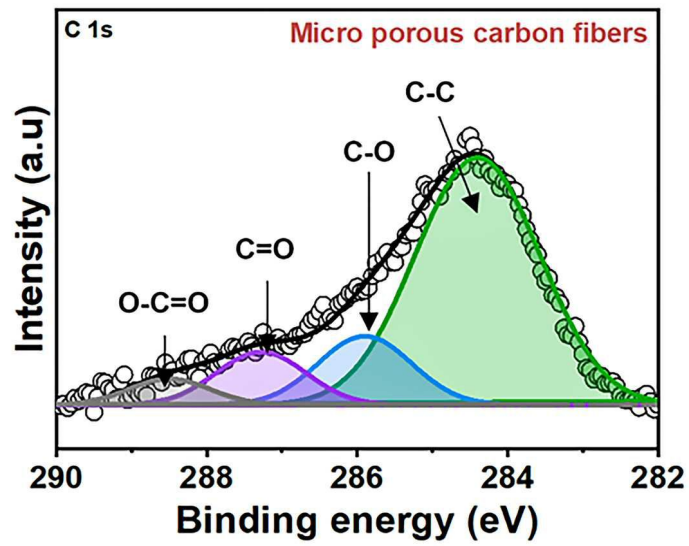
도면4f



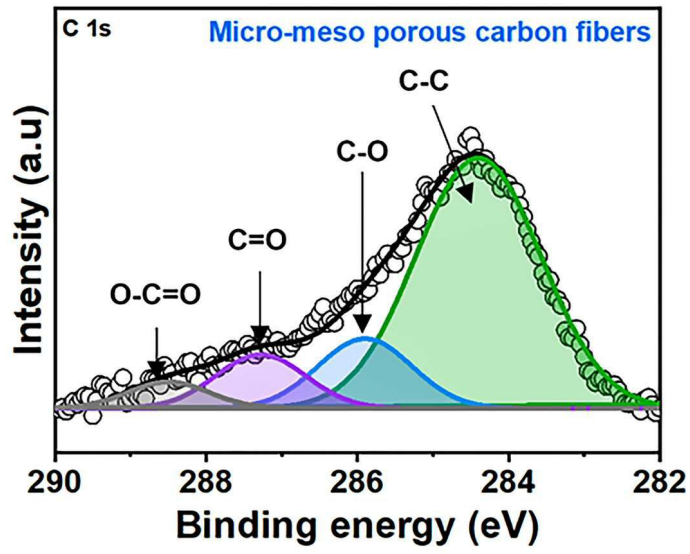
도면5a



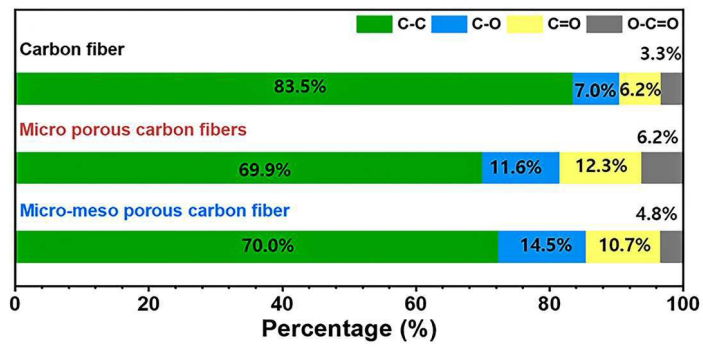
도면5b



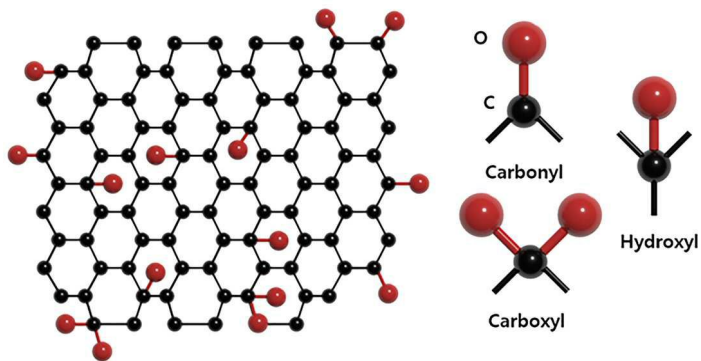
도면5c



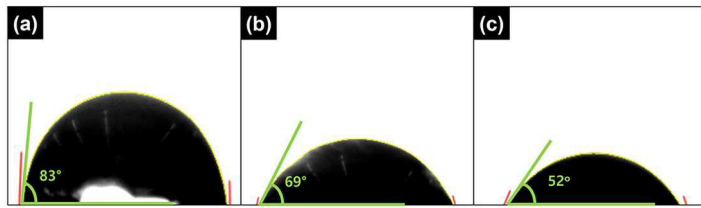
도면5d



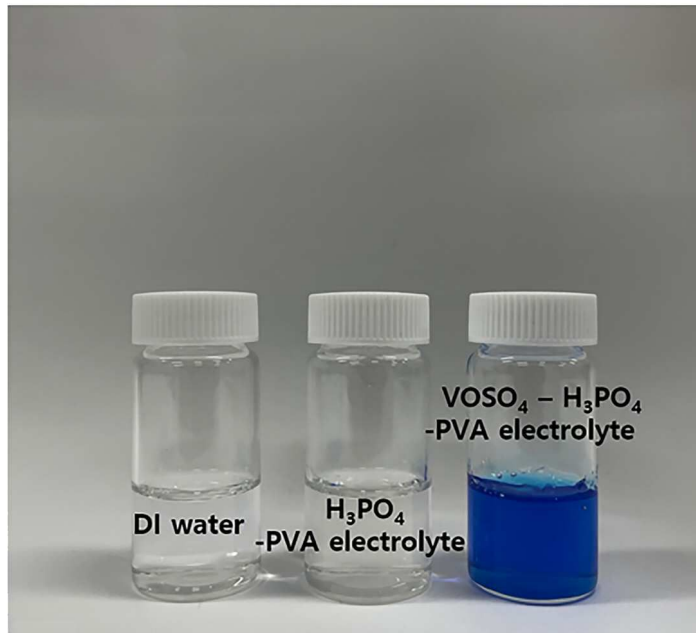
도면5e



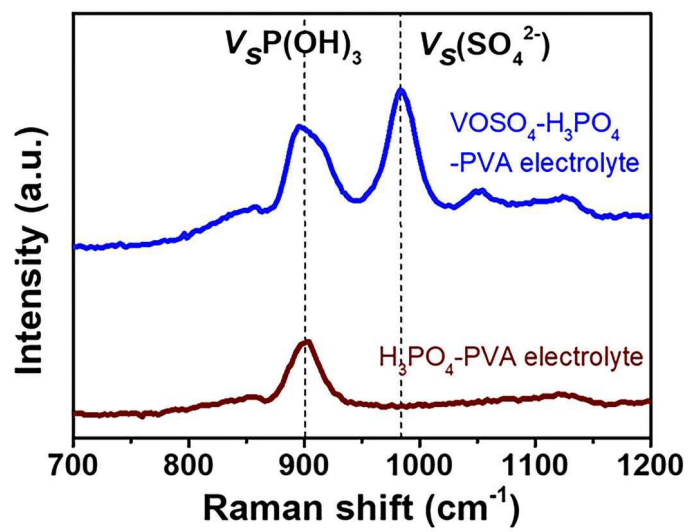
도면6



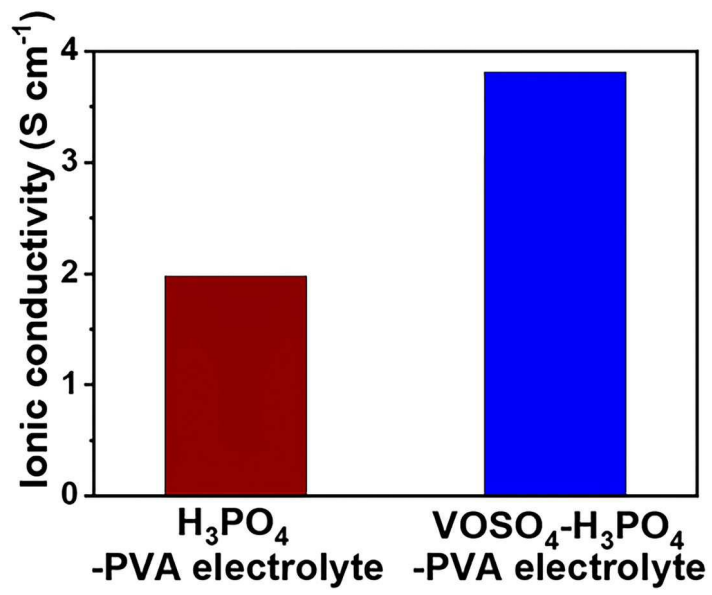
도면7a



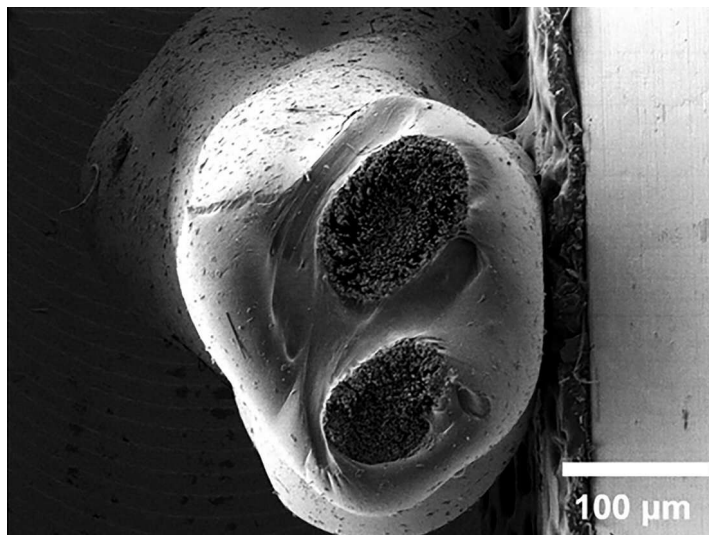
도면7b



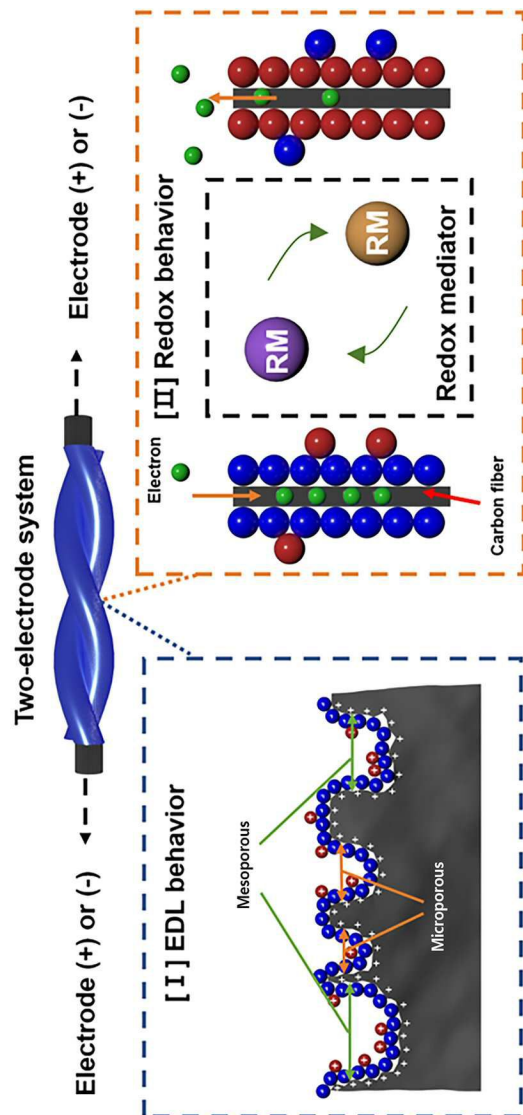
도면7c



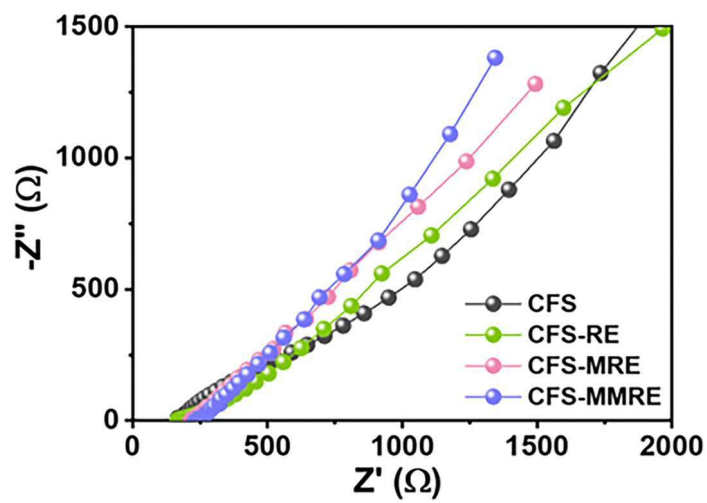
도면7d



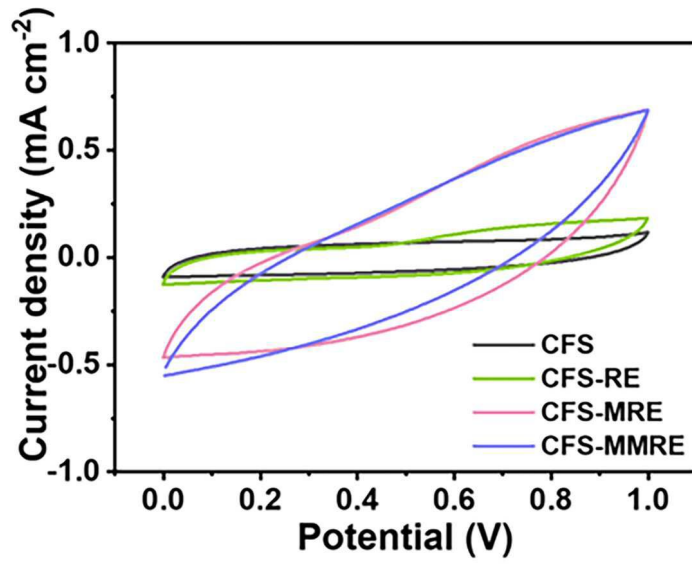
도면8a



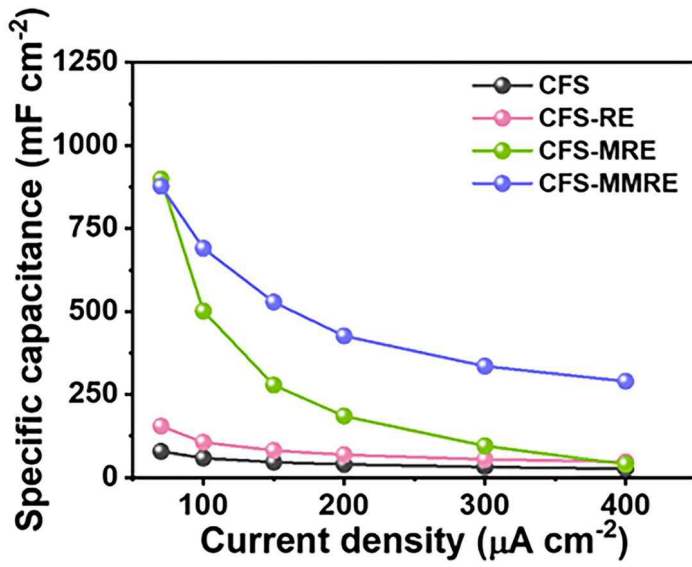
도면8b



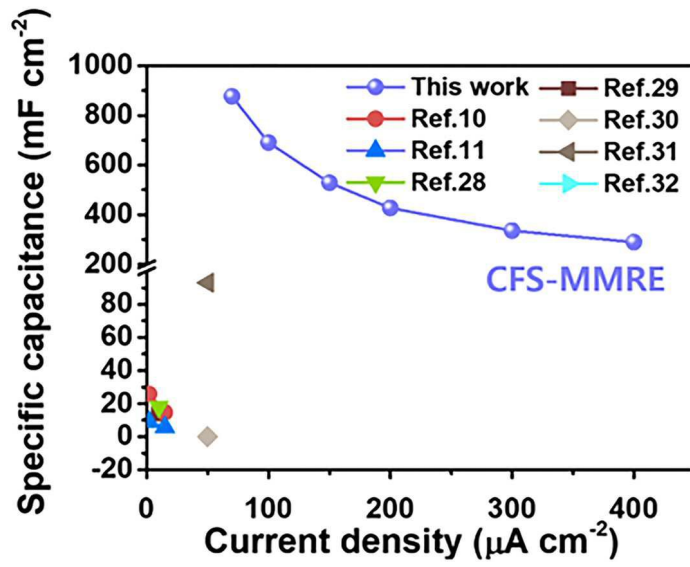
도면8c



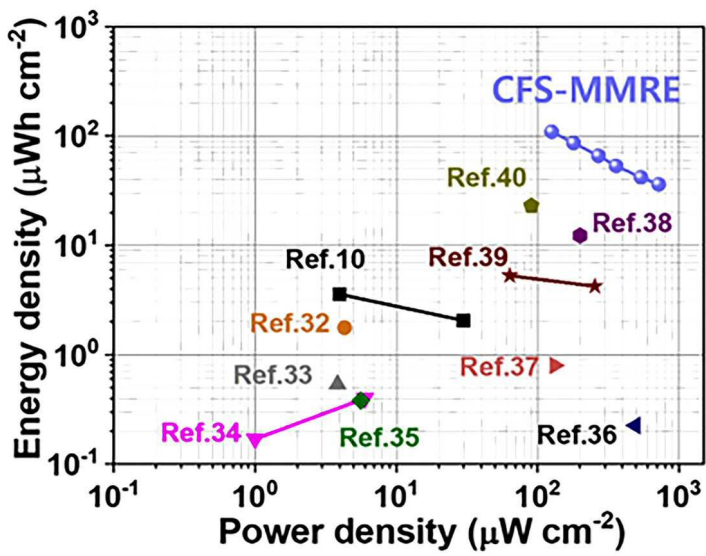
도면9a



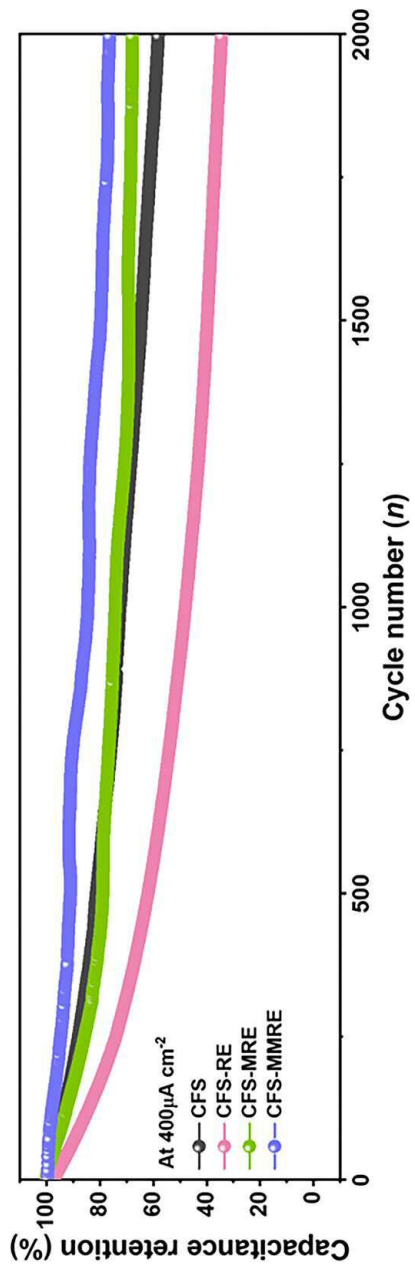
도면9b



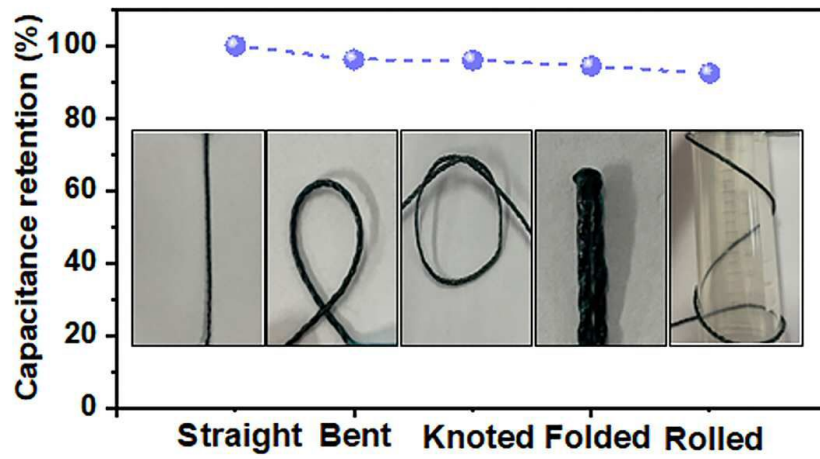
도면9c



도면9d



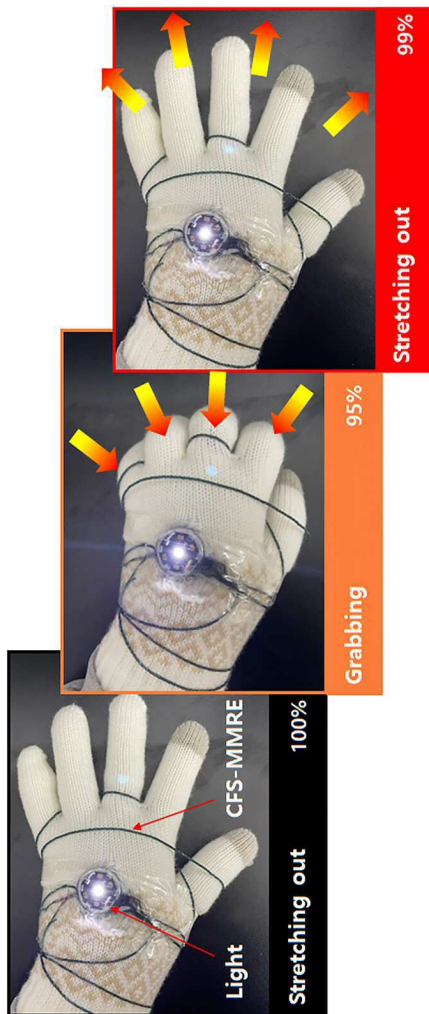
도면10a



도면10b



도면10c



도면11

