

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0061862
(43) 공개일자 2020년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/68 (2013.01) D01F 6/90 (2006.01)
H01G 11/84 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/68 (2013.01)
D01F 6/905 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0147648
(22) 출원일자 2018년11월26일
심사청구일자 2018년11월26일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 315-1, 501동 2101호(역삼동, 개나리SK뷰)
허영정
충청북도 단양군 단양읍 상진18길 5, 가동 202호(서주단양빌라)
(74) 대리인
이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 14 항

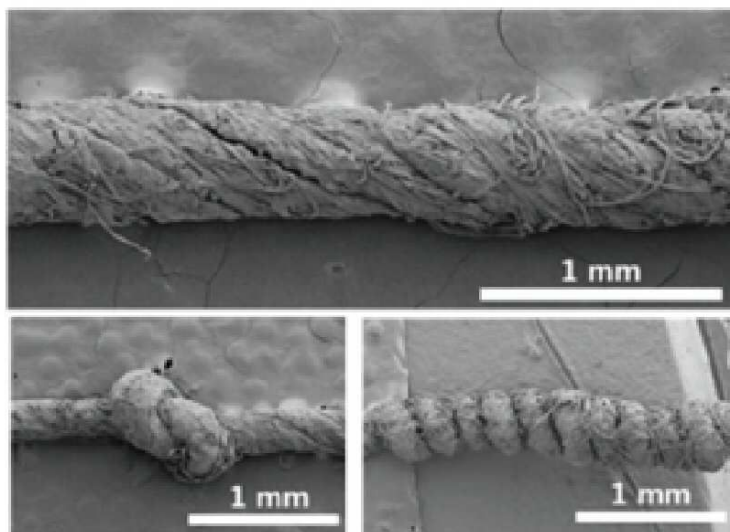
(54) 발명의 명칭 탄소를 코팅한 전통한지기반의 전도성 섬유 및 이를 이용한 슈퍼커패시터 제조방법

(57) 요약

본 발명은 탄소 코팅 전통한지기반 전도성섬유 및 이를 이용한 슈퍼커패시터 그리고 이들에 관한 제조방법으로서, 탄소 코팅 전통한지기반 전도성섬유, 탄소 코팅 전통한지기반 전도성섬유를 이용한 슈퍼커패시터, 탄소 코팅 전통한지기반 전도성섬유 제조방법, 탄소 코팅 전통한지기반 전도성섬유를 이용한 슈퍼커패시터 제조방법을 포함한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 탄소 코팅 전통한지기반 전도성섬유 및 이를 이용한 슈퍼커패시터와 이들의 제조방법을 제공함으로써, 탄소 용액을 우리나라 전통 한지에 코팅하여, 전도성 섬유 제조할 수 있으며, 또는 시트를 꼬는 방식으로 스케일업이 가능한 슈퍼커패시터의 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/84 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

(72) 발명자

이지원

경기도 성남시 수정구 공원로391번길 3, A동 301호(신흥동, 삼성맨션)

손영래

경기도 용인시 기흥구 사은로126번길 10, 113동 901호(보라동, 민속마을 쌍용아파트)

이중훈

인천광역시 연수구 독배로 58, 207동 907호(옥련동, 현대2차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2016H1D5A1909732

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역신산업선도인력양성사업

연구과제명 차폐효율 50dB 이상 자동차/항공기용 흡음 및 전자파차폐소재 개발

기 여 율 1/2

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2016.06.01 ~ 2019.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10080293

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 핵심소재원천기술개발사업

연구과제명 비페놀계 비표면적 3,000m²/g급 에너지 저장용 탄소계 전극 소재 개발

기 여 율 1/2

주관기관 (주)익성

연구기간 2017.07.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

한지에 SWCNT와 rGO를 1 : 0.1 내지 1 : 1 의 질량비로 포함하고, yarn 타입의 형태이며, 전해질이 코팅된 탄소 코팅 전통한지 기반 전도성 섬유.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 yarn 타입은 실 길이당 삽입된 꼬임이 미터당 50 내지 735회인 것을 특징으로 하는 탄소 코팅 전통한지 기반 전도성 섬유.

청구항 3

한지에 SWCNT와 rGO를 1 : 0.1 내지 1 : 1 의 질량비로 포함하고, 집전 장치(current collector)를 감싼 yarn 타입의 형태이며, 전해질이 코팅된 탄소 코팅 전통한지 기반 전도성 섬유를 이용한 슈퍼커패시터.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 집전 장치(current collector)는 니켈, 은, 금, 백금, 구리, 알루미늄 와이어 또는 탄소섬유이고,

상기 집전 장치(current collector)의 지름은 0.1 내지 0.5 mm인 것을 특징으로 하는 탄소 코팅 전통한지 기반 전도성 섬유를 이용한 슈퍼커패시터.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 yarn 타입은 실 길이당 삽입된 꼬임이 미터당 50 내지 735회인 것을 특징으로 하는 탄소 코팅 전통한지 기반 전도성 섬유.

청구항 6

1) CNT와 rGO를 1 : 0.1 내지 1 : 1 의 질량비로 포함하며, 증류수 및 계면활성제와 혼합 및 분산하여 rGO/CNT 혼합용액을 제조하는 단계;

2) 상기 rGO/CNT 혼합용액을 한지 위에 코팅하고 건조시켜 전도성 섬유 시트를 제조하는 단계;

3) 상기 전도성 섬유 시트를 스크롤링하며, 길이당 삽입된 꼬임이 미터당 50 내지 735회인 yarn 타입 전도성 섬유 시트를 제조하는 단계; 및

4) 상기 yarn 타입 전도성 섬유 시트에 전해질 코팅을 하는 단계를 포함하는 탄소 코팅 전통한지기반 전도성 섬유 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 1)단계의 계면활성제는 도데실벤젠술포산나트륨(SDBS), 단꼬리알킬벤젠술포산염(short tail alkyl-benzene sulfonate), 알파-올레핀술포산염(alpha-olefin sulfonate), 황산염 알카놀아마이드(sulfated alkanolamide)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이고,

상기 1)단계의 분산은 초음파분산기로 분산하고,

상기 초음파분산기는 초음파를 이용하여 10~720 분 동안 혼합용액을 분산하는 것을 특징으로 하는 탄소 코팅 전 통한지기반 전도성섬유 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 2)단계의 rGO/CNT 혼합용액은 한지 위에 10 내지 300 mm/s 속도로 1 내지 100 μ m의 두께로 코팅되고,

상기 2)단계의 rGO/CNT 혼합용액을 한지 위에 코팅하고 건조시켜 전도성 섬유 시트를 제조한 후, 전도성섬유 시트를 에탄올 및 증류수로 3회 내지 6회 세척 하는 단계를 더 포함하는 탄소 코팅 전 통한지기반 전도성섬유 제조 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 4)단계 전해질은 황산, 수산화칼륨, 황산나트륨 (Na_2SO_4), 염화칼륨 (KCl), 인산 (H_3PO_4)또는 증류수와 polyvinyl alcohol(PVA), polymethylmethacrylate (PMMA), polyvinylidene fluoride (PVDF), polyethylene terephthalate (PET), polyethyleneoxide (PEO), succinonitrile(SN), polyacrylonitrile(PAN), polyethyleneglycol (PEG) 또는 polyvinyl chloride (PVC)의 혼합액이고,

상기 4)단계 전해질 코팅은 상기 3)단계에서 제조된 yarn 타입의 전도성 섬유 시트에 상기 전해질을 흡윤시킨 후 건조시키는 것을 특징으로 하는 탄소 코팅 전 통한지기반 전도성섬유를 이용한 슈퍼커패시터 제조방법.

청구항 10

1) CNT와 rGO를 1 : 0.1 내지 1 : 1 의 질량비로 포함하며, 증류수 및 계면활성제와 혼합 및 분산하여 rGO/CNT 혼합용액을 제조하는 단계;

2) 상기 rGO/CNT 혼합용액을 한지 위에 코팅하고 건조시켜 전도성 섬유 시트를 제조하는 단계;

3) 상기 전도성 섬유 시트 중앙에 집전 장치(current collector)가 위치하도록 스크롤링하고, 삽입된 꼬임이 미터당 50 내지 735회인 yarn 타입 슈퍼커패시터를 제조하는 단계; 및

4) 상기 yarn 타입 슈퍼커패시터에 전해질 코팅을 하는 단계를 포함하는 탄소 코팅 전 통한지기반 전도성섬유를 이용한 슈퍼커패시터 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 1)단계의 분산은 계면활성제를 이용하여 초음파분산기로 분산하고,

상기 계면활성제는 도데실벤젠술포산나트륨(SDBS), 단꼬리알킬벤젠술포산염(short tail alkyl-benzene sulfonate), 알파-올레핀술포산염(alpha-olefin sulfonate), 황산염 알카놀아마이드(sulfated alkanolamide)로

이루어진 군에서 선택된 하나 이상이고,

상기 초음파분산기는 초음파를 이용하여 10~720 분 동안 혼합용액을 분산하는 것을 특징으로 하는 탄소 코팅 전 통한지기반 전도성섬유 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 2)단계의 rGO/CNT 혼합용액은 한지 위에 10 내지 300 mm/s 속도로 1 내지 100 μm 의 두께로 코팅되고,

상기 2)단계의 rGO/CNT 혼합용액을 한지 위에 코팅하고 건조시켜 전도성 섬유 시트를 제조한 후, 전도성섬유 시트를 에탄올 및 증류수로 3회 내지 6회 세척 하는 단계를 더 포함하는 탄소 코팅 전 통한지기반 전도성섬유 제조 방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 4)단계 전해질은 황산, 수산화칼륨, 황산나트륨 (Na_2SO_4), 염화칼륨 (KCl), 인산 (H_3PO_4) 또는 증류수와 polyvinyl alcohol(PVA), polymethylmethacrylate (PMMA), polyvinylidene fluoride (PVDF), polyethylene terephthalate (PET), polyethyleneoxide (PEO), succinonitrile(SN), polyacrylonitrile(PAN), polyethyleneglycol (PEG) 또는 polyvinyl chloride (PVC)의 혼합액이고,

상기 4)단계 전해질 코팅은 상기 3)단계에서 제조된 yarn 타입의 전도성 섬유 시트에 상기 전해질을 흡윤시킨 후 건조시키는 것을 특징으로 하는 탄소 코팅 전 통한지기반 전도성섬유를 이용한 슈퍼커패시터 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 집전 장치(current collector)는 니켈, 은, 금, 백금, 구리, 알루미늄 와이어 또는 탄소섬유이고,

상기 집전 장치(current collector)의 지름은 0.1 mm내지 0.5 mm인 것을 특징으로 하는 탄소 코팅 전 통한지기반 전도성섬유를 이용한 슈퍼커패시터 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 탄소를 코팅한 전 통 한지 기반의 전도성 섬유 및 이를 이용한 슈퍼커패시터 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전도성 고분자 및 금속 산화물과 같은 전극 물질의 사용 없이 한지에 탄소 용액으로 코팅하는 방법을 통한 전도성 섬유를 제조하고, 이를 이용하여 슈퍼커패시터를 제조하는 방법을 제공하는 것에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

그래핀(graphene)은 탁월한 비표면적, 높은 전기전도성, 우수한 화학적 안정성 및 높은 기계적 강도와 같은 우수한 특성으로 인해 슈퍼커패시터에 응용되는 유망한 재료이다. 전기 화학적 성능을 위해, 단일층-그래핀의 이론적 비유전율은 21 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 이고, 전체 표면적이 충분히 활용되면 대응하는 비유전율은 550 F/g이다. 그러나 순수한 그래핀의 실용적인 용량성 거동은 준비 및 작동 공정에서 그래핀 시트의 심각한 적층으로 인해 이론적인 값보다 훨씬 낮으며, 전극의 다공성을 현저하게 감소시킨다. 따라서 그래핀 기반 물질의 전반적인 전기화학 성능을 개선하는 것은 여전히 큰 도전 과제로 남아있다.

- [0004] 스테킹 문제 이외에도 순수 그래핀의 높은 소수성은 슈퍼커패시터의 응용 분야에서 또 다른 중요한 문제를 가지고 있다. 이는 일반적인 친수성 전해질로 전극 물질의 접근 가능한 표면적을 크게 줄여 슈퍼커패시터의 전기 화학적 성능을 저하시킨다. 이 측면에서, 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide, rGO)은 순수한 그래핀보다 몇 가지 이점이 있다. rGO와 순수한 그래핀을 비교하면 전기 전도성이 더 낮지만, rGO는 표면에 산소 함유 그룹을 많이 포함하고 있으며 이는 기능화 된 rGO 표면 특성 조절에 활용할 수 있다.
- [0005] 이러한 rGO는 용액 공정 중에 섬유 기반 재료로 많이 사용된다. rGO가 도입되면서, 섬유 기반의 물질은 적층을 방지하기 위해 rGO 시트 사이에 들어가 rGO의 다공성과 유연성을 향상시킨다. 또한, 나노 크기의 탄소나노튜브(CNT)는 많은 종류의 섬유 기반 물질 중에서 가장 유망한 에너지 저장 소재 중 하나이다. 이러한 CNT와 rGO 복합은 적층을 효과적으로 방지하고 rGO의 전기 전도성을 향상시키며 이 조합의 많은 연구가 수행되어지고있다.
- [0006] 또한, 셀룰로오스도 중요한 섬유 기반 물질중 하나이다. 셀룰로오스 섬유를 rGO기반 전극에 코팅하면 슈퍼커패시터의 내부 저항이 증가하지만, 셀룰로오스/rGO 전극은 기본 rGO전극 보다 다양한 장점을 가질 수 있다. 초 친수성을 지닌 셀룰로오스 나노파이버는 전해질의 이온을 rGO전극으로 쉽게 통과시킬 수 있는 역할을 할 수 있다. 그렇기에 rGO시트들 사이에서 셀룰로오스 나노 섬유의 인터칼레이션(intercalation)으로 슈퍼커패시터 작동 동안 전극 다공성의 저하를 가져오는 적층을 방지한다. 셀룰로오스 나노 섬유와 rGO 시트의 조합은 전극의 우수한 유연성을 갖는다.
- [0007] 전통적으로 우수성이 입증되어온 셀룰로오스 기반의 종이인 한지는 장섬유 종류의 종이로서 섬유 길이 평균 6~9 mm, 섬유 직경 평균 10~20 μm 를 가지는 소재이다. 한지는 기공도가 크고 보온성, 통기성, 흡습성이 좋아 외부의 습도와 온도에 적응하는 대체 능력이 뛰어나 다양한 환경에서 적용 가능하다는 장점이 있으며, 섬유가 교차하여 그물 같은 구조로 엮여있어 질긴 특성을 가진다. 또한, 일반적으로 사용하는 펄프 종이는와는 달리 표백을 위한 산처리와 화학약품처리 공정이 들어가지 않으므로 높은 보존성과 긴 수명을 가진다.
- [0008] 이에 본 발명은 상기와 같은 한지의 장점을 이용하여 친환경적인 탄소 코팅 전통 한지 기반의 전도성섬유를 제조하는 방법 및 이를 이용하여 우수한 인성, 다공성, 우수한 전도성, 그리고 높은 유연성을 지닌 yarn 타입의 슈퍼커패시터를 개발하였다

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록 특허 제10-1236777호(2013.02.19.) “한지를 이용한 그라파이트 페이퍼의 제조방법”

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 목적은, 탄소 코팅 전통 한지 기반의 전도성섬유를 스크롤링하는 방식으로 제조함으로써, 섬유형상인 대량 생산이 가능한 웨어러블 슈퍼커패시터 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 탄소 코팅 전통한지기반 전도성섬유를 이용한 슈퍼커패시터 제조 방법을 제공하며, 상기 탄소 코팅 전통한지기반 전도성섬유를 이용한 슈퍼커패시터 제조방법은 1) 탄소 전구체와 용액을 혼합 및 분산하여 혼합용액을 제조하는 단계, 2) 상기 혼합용액을 한지 위에 코팅하고 건조시켜 전도성 섬유 시트를 제조하는 단계, 3) 상기 전도성 섬유 시트를 스크롤링하여 yarn 타입 전도성 섬유 시트를 제조하는 단계 및 4) 상기 yarn 타입 전도성 섬유 시트에 전해질 코팅을 하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

- [0015] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 탄소 코팅 전통한지 기반 전도성섬유를 이용한 슈퍼커패시터 제조 방법을 제공함으로써, 탄소 용액을 우리나라 전통 한지에 코팅하여, 전도성 섬유 제조할 수 있으며, 또는 시트를 꼬는 방식으로 스케일업이 가능한 슈퍼커패시터의 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 실시예에서 제조한 전도성 섬유와 전극의 SEM 측정 이미지이다.
- 도 2는 실시예에서 제조된 스크롤된 선 형태의 전도성섬유를 이용한 매듭으로 연결된 전도선 사용례이다.
- 도 3은 탄소 코팅 전통한지 기반 전도성 섬유 제조시 와이어 유무에 따른 단일전극 스크롤링 하는 모식도이다.
- 도 4은 실시예 8 제조방법으로 제조한 탄소 코팅 전통한지 기반 전도성섬유를 이용한 전극의 Cyclic Voltammetry 및 Cycling retention 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0019] 본 발명의 일 형태에 따라 탄소 코팅 전통한지 기반 전도성 섬유를 제공한다.
- [0020] 탄소 코팅 전통한지 기반 전도성 섬유는 한지에 SWCNT와 rGO를 1 : 0.1 내지 1 : 1 의 질량비로 포함하고, yarn 타입의 형태이며, 전해질이 코팅되어 있다.
- [0021] 상기 yarn 타입은 실 길이당 삽입된 꼬임이 미터당 50 내지 735회이다. 꼬임이 많이 꼬일수록 섬유의 밀도가 증가하여 전기전도도와 커패시턴스 값이 증가한다. 그러나 꼬임의 수는 종이의 폭과 두께에 따라서 달라지므로 이러한 꼬임의 수는 종이의 폭과 두께에 따라 제한 될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 이 형태에 따라 탄소 코팅 전통한지 기반 전도성 섬유를 이용한 슈퍼커패시터를 제공한다.
- [0023] 탄소 코팅 전통한지 기반 전도성 섬유를 이용한 슈퍼커패시터는 한지에 SWCNT와 rGO를 1 : 0.1 내지 1 : 1 의 질량비로 포함하고, 와이어(current collector)를 감싼 yarn 타입의 형태이며, 전해질이 코팅되어 있다.
- [0024] 상기 집전 장치(current collector)는 니켈, 은, 금, 백금, 구리, 알루미늄 와이어 또는 탄소섬유 일 수 있다.
- [0025] 상기 집전 장치(current collector)의 지름은 current collector의 두께는 0.1 내지 0.5mm일 수 있다.
- [0026] 상기 yarn 타입은 실 길이당 삽입된 꼬임이 미터당 50 내지 735회이다. 꼬임이 많이 꼬일수록 섬유의 밀도가 증가하여 전기전도도와 커패시턴스 값이 증가한다. 그러나 꼬임의 수는 종이의 폭과 두께에 따라서 달라지므로 이러한 꼬임의 수는 종이의 폭과 두께에 따라 제한 될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 삼 형태에 따라 탄소 코팅 전통한지 기반 전도성섬유 제조방법을 제공한다.
- [0028] 탄소 코팅 전통한지 기반 전도성섬유 제조방법은 1) CNT와 rGO를 1 : 0.1 내지 1 : 1 의 질량비로 포함하며, 증류수 및 계면활성제와 혼합 및 분산하여 rGO/CNT 혼합용액을 제조하는 단계, 2) 상기 rGO/CNT 혼합용액을 한지 위에 코팅하고 건조시켜 전도성 섬유 시트를 제조하는 단계, 3) 상기 전도성 섬유 시트를 스크롤링하여 길이당 삽입된 꼬임이 미터당 50 내지 735회인 yarn 타입 전도성 섬유 시트를 제조하는 단계 및 4) 상기 yarn 타입 전도성 섬유 시트에 전해질 코팅을 하는 단계를 포함한다.
- [0029] 상기 혼합은 교반기를 사용하고, 교반 속도는 50~1000 rpm, 교반 시간은 30~180 분 일 수 있다.
- [0030] 상기 1)단계의 계면활성제는 도데실벤젠술포산나트륨(SDBS), 단꼬리알킬벤젠술포산염(short tail alkyl-benzenesulfonate), 알파-올레핀술포산염(alpha-olefin sulfonate), 황산염 알카놀아마이드(sulfated alkanolamide)로 이고,
- [0031] 상기 1)단계의 분산은 초음파분산기로 분산하고,
- [0032] 상기 초음파분산기는 초음파를 이용하여 10~720 분 동안 혼합용액을 분산할 수 있다.

- [0033] 상기 2)단계의 rGO/CNT 혼합용액은 한지 위에 10 내지 300 mm/s 속도로 1 내지 100 μm 의 두께로 코팅 할 수 있다. 이때 실험실 규모의 PI1210 자동 필름 어플리케이션(Tester Sangyo co.)을 사용하여 코팅 속도와 두께를 설정하여 수행할 수 있으며, 한지 위에 분산된 용액이 충분히 흡수되고 마르는 과정을 반복하면, 한지 위에 여러 번 반복 코팅이 가능하다.
- [0034] 상기 2)단계의 rGO/CNT 혼합용액을 한지 위에 코팅하고 건조시켜 전도성 섬유 시트를 제조한 후, 전도성섬유 시트를 에탄올 및 증류수로 3회 내지 6회 세척 하는 단계를 더 포함한다. 너무 적은 세척 횟수는 분산에 이용한 계면활성제가 세척되지 않으며, 너무 많은 세척 횟수는 rGO/CNT가 떨어져나가 전도성이 낮아진다.
- [0035] 상기 3)단계에서 스크롤링은 60~240 rpm의 속도로 수행되고, 3)단계의 스크롤링이 완료된 후 25 내지 80 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 진공 또는 상압 조건으로 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 3) 단계에서 yarn 타입 전도성 섬유 시트 제조는 시트의 한쪽을 전기 모터에 부착시킨 후 합성된 전도성 섬유를 물로 적신 후 전기 모터를 사용하여 스크롤링하여 제조한다. 전도성 시트의 폭에 따라 결과적인 yarn 직경은 약 0.05 mm 내지 약 2 cm범위일 수 있다.
- [0036] 상기 4)단계 전해질은 겔 타입으로 황산, 수산화칼륨, 황산나트륨 (Na_2SO_4), 염화칼륨 (KCl), 인산 (H_3PO_4)또는 증류수와 polyvinyl alcohol(PVA), polymethylmethacrylate (PMMA), polyvinylidene fluoride (PVDF), polyethylene terephthalate (PET), polyethyleneoxide (PEO), succinonitrile(SN), polyacrylonitrile(PAN), polyethyleneglycol (PEG) 또는 polyvinyl chloride (PVC)의 혼합액이고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 용액이 투명해질 때까지 혼합하여 제조할 수 있다.
- [0037] 상기 4)단계 전해질 코팅은 상기 3)단계에서 제조된 yarn 타입의 전도성 섬유 시트에 상기 전해질을 흡윤시킨 후 건조시키는 것이다.
- [0038] 상기 건조는 상온 내지 80 $^{\circ}\text{C}$ 진공오븐에서 10 내지 120 분 동안 건조 할 수 있다. 대략 15분 정도 건조하면 육안으로는 yarn 타입의 전도성 섬유 시트 표면 건조가 모두 이루어졌음을 확인 할 수 있으나, 바람직하게는 60 $^{\circ}\text{C}$ 진공오븐에서 120 분 가량 진행하여 yarn 타입의 전도성 섬유 시트 내부를 확실하게 건조한다.
- [0039] 본 발명의 마지막 형태에 따라 탄소 코팅 전통한지기반 전도성섬유를 이용한 슈퍼커패시터 제조방법을 제공한다.
- [0040] 탄소 코팅 전통한지기반 전도성섬유를 이용한 슈퍼커패시터 제조방법은 1) CNT와 rGO를 1 : 0.1 내지 1 : 1 의 질량비로 포함하며, 증류수 및 계면활성제와 혼합 및 분산하여 rGO/CNT 혼합용액을 제조하는 단계, 2) 상기 rGO/CNT 혼합용액을 한지 위에 코팅하고 건조시켜 전도성 섬유 시트를 제조하는 단계, 3) 상기 전도성 섬유 시트 중앙에 집전 장치(current collector)가 위치하도록 스크롤링하여 길이당 삽입된 꼬임이 미터당 50 내지 735 회인 yarn 타입 슈퍼커패시터를 제조하는 단계 및 4) 상기 yarn 타입 슈퍼커패시터에 전해질 코팅을 하는 단계를 포함한다.
- [0041] 상기 혼합은 교반기를 사용하고, 교반 속도는 50~1000 rpm, 교반 시간은 30~180 분 일 수 있다.
- [0042] 상기 1)단계의 분산은 계면활성제를 이용하여 초음파분산기로 분산하고,
- [0043] 상기 계면활성제는 도데실벤젠술폰산나트륨(SDBS), 단꼬리알킬벤젠술폰산염(short tail alkyl-benzene sulfonate), 알파-올레핀술폰산염(alpha-olefin sulfonate), 황산염 알카놀아마이드(sulfated alkanolamide)이고,
- [0044] 상기 초음파분산기는 초음파를 이용하여 10~720 분 동안 혼합용액을 분산할 수 있다.
- [0045] 상기 2)단계의 rGO/CNT 혼합용액은 한지 위에 10 내지 300 mm/s 속도로 1 내지 100 μm 의 두께로 코팅 될 수 있다. 이때 실험실 규모의 PI1210 자동 필름 어플리케이션(Tester Sangyo co.)을 사용하여 코팅 속도와 두께를 설정하여 수행할 수 있으며, 한지 위에 분산된 용액이 충분히 흡수되고 마르는 과정을 반복하면, 한지 위에 여러 번 반복 코팅이 가능하다.
- [0046] 상기 2)단계의 rGO/CNT 혼합용액을 한지 위에 코팅하고 건조시켜 전도성 섬유 시트를 제조한 후, 전도성섬유 시트를 에탄올 및 증류수로 3회 내지 6회 세척 하는 단계를 더 포함할 수 있다. 너무 적은 세척 횟수는 분산에 이용한 계면활성제가 세척되지 않으며, 너무 많은 세척 횟수는 rGO/CNT가 떨어져나가 전도성이 낮아진다.
- [0047] 상기 3)단계에서 스크롤링은 60~240 rpm의 속도로 수행되고, 3)단계의 스크롤링이 완료된 후 25 내지 80 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 진공 또는 상압 조건으로 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 3) 단계에서 yarn 타입 전도성 섬유 시트 제조는 시트의 한쪽을 전기 모터에 부착시킨 후 합성된 전도성 섬유를 물로 적신 후 전기 모터를 사용하여 스크

롤링하여 제조한다. 전도성 시트의 폭에 따라 결과적인 yarn 직경은 약 0.05 mm 내지 약 2 cm범위일 수 있다.

[0048] 상기 4)단계 전해질은 겔 타입으로 황산, 수산화칼륨, 황산나트륨 (Na_2SO_4), 염화칼륨 (KCl), 인산 (H_3PO_4) 또는 증류수와 polyvinyl alcohol(PVA), polymethylmethacrylate (PMMA), polyvinylidene fluoride (PVDF), polyethylene terephthalate (PET), polyethyleneoxide (PEO), succinonitrile(SN), polyacrylonitrile(PAN), polyethyleneglycol (PEG) 또는 polyvinyl chloride (PVC)의 혼합액이고, 80 °C에서 용액이 투명해질 때까지 혼합하여 제조할 수 있다.

[0049] 상기 4)단계 전해질 코팅은 상기 3)단계에서 제조된 yarn 타입의 전도성 섬유 시트에 상기 전해질을 흡윤시킨 후 건조시키는 것이다.

[0050] 상기 집전 장치(current collector)는 니켈, 은, 금, 백금, 구리, 알루미늄 와이어 또는 탄소섬유 일 수 있다.

[0051] 상기 집전 장치(current collector)의 지름은 0.1 내지 0.5mm 일 수 있다.

[0052] 상기 건조는 상온 내지 80°C 진공오븐에서 10 내지 120 분 동안 건조 할 수 있다. 대략 15분 정도 건조하면 육안으로는 yarn 타입의 전도성 섬유 시트 표면 건조가 모두 이루어졌음을 확인 할 수 있으나, 바람직하게는 60°C 진공오븐에서 120 분 가량 진행하여 yarn 타입의 전도성 섬유 시트 내부를 확실하게 건조한다.

[0053] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0055] 탄소 코팅 전통한지기반 전도성섬유 제조.

[0056] 실시예 1.

[0057] CNT 분산용액을 25ml 준비하되, 이때 사용된 CNT는 SWCNT이다. SWCNT가 2mg/ml의 농도가 되도록 SWCNT(single wall carbon nano tube), 증류수 및 계면활성제를 교반기를 이용하여 혼합한다. 이때 교반 속도는 50~1000rpm, 교반 시간은 30~180분 교반한 후, 15분간 초음파분산기로 분산하여 CNT 분산용액을 합성하여 준비한다. 이후 rGO혼합용액을 전체 25ml양을 준비하되, 이번에는 rGO가 1mg/ml의 농도가 되도록 rGO(reduced grapane oxide), 증류수 및 계면활성제를 혼합한 rGO 혼합용액을 SWCNT 분산용액에 혼합한 후 15분간 초음파 분산을 실시하여 rGO/CNT 혼합용액을 제조한다. 상기 제조한 rGO/CNT 혼합용액을 자동 필름 어플리케이터를 이용하여 10mm/s 속도로 한지에 코팅한 후, rGO/CNT 혼합용액이 코팅된 한지를 완전히 건조시켜 전도성 섬유 시트를 제조한다. 이때 상기 rGO/CNT 혼합용액을 코팅하고 말리는 과정을 반복함으로써 rGO/CNT 혼합용액을 한지위에 여러 번 반복 코팅 할 수 있다. 실시예 1의 rGO/CNT 코팅 횟수는 총 1회이다. 상기와 같이 제조된 탄소 코팅 전통한지기반의 전도성 섬유 시트를 에탄올 및 증류수로 3회 이상 세척 한다. 세척 후 전도성 섬유 시트의 한쪽을 전기 모터에 부착시킨 후 전도성 섬유를 물로 적신 후 전기 모터를 사용하여 전도성 시트를 천천히 꼬아서 실 1미터 길이당 삽입된 꼬임이 92~735 회 정도되도록 스크롤링한다. 스크롤링 후 연사의 양 끝을 고정시키고 25~80 °C에서 진공 또는 상압 상태로 건조하여 샘플을 준비한다. 샘플이 건조되는 동안, 5 ml의 1M 황산과 1 mg의 polyvinyl alcohol(PVA)을 80 °C에서 용액이 투명해질 때까지 혼합하여 전해질을 제조한다. 건조된 샘플에 전해질이 안까지 스며들 수 있도록 코팅한 후 120 분 동안 60°C 진공오븐에서 건조하며, 이때 전해질을 코팅하고 건조시키는 것을 반복하여 전해질 코팅을 여러 번 반복할 수 있다. 실시예 1은 전해질 코팅을 1회 실시하여 수행하였다.

[0059] 실시예 2.

[0060] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, CNT 분산용액 및 rGO/CNT 혼합용액을 제조시 초음파분산기로 분산하는 시간은 각각 30 분간 분산하였다. 상기 제조한 rGO/CNT 혼합용액을 한지에 총 5번 코팅하여 수행하였다.

[0062] 실시예 3.

[0063] 상기 실시예 2와 동일하게 과정을 실시하되, rGO/CNT 혼합용액을 한지에 50 mm/s 속도로 10번 코팅한다. 7 ml의 1M 황산과 1 mg의 polyvinyl alcohol(PVA)을 80 °C에서 용액이 투명해질 때까지 혼합하여 전해질을 제조하여 수행하였다.

- [0065] **실시예 4.**
- [0066] 상기 실시예 3과 동일하게 과정을 실시하되, CNT 분산용액 및 rGO/CNT 혼합용액을 제조시 초음파분산기로 분산하는 시간은 각각 45 분간 분산하였다. 상기 제조한 rGO/CNT 혼합용액을 한지에 총 15번 코팅한다. 전해질 코팅은 2번 실시하여 수행하였다.
- [0068] **실시예 5.**
- [0069] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, rGO/CNT 혼합용액을 한지에 100 mm/s 속도로 1번 코팅한다. 10 ml의 1M 황산과 1 mg의 polyvinyl alcohol(PVA)을 80 °C에서 용액이 투명해질 때까지 혼합하여 전해질을 제조하여 수행하였다.
- [0071] **탄소 코팅 전통한지 기반 전도성섬유 이용한 슈퍼커패시터 제조.**
- [0072] **실시예 6.**
- [0073] 상기 실시예 5와 동일하게 과정을 실시하되, CNT 분산용액 및 rGO/CNT 혼합용액을 제조시 초음파분산기로 분산하는 시간은 각각 60 분간 분산하였다. 상기 제조한 rGO/CNT 혼합용액을 한지에 총 5번 코팅한다. rGO/CNT 혼합용액을 코팅한 전도성 섬유 시트의 한쪽을 전기 모터에 부착시킨 후 전도성 섬유를 물로 적신 후 전기 모터를 사용하여 스크롤링 할 때 지름 0.2 mm 니켈 와이어를 중심에 두고 전기 모터를 사용하여 전도성 섬유 시트를 천천히 스크롤링하여 샘플을 제조한다. 샘플이 건조되는 동안, 5 ml의 1M 황산과 1 mg의 polyvinyl alcohol(PVA)을 80 °C에서 용액이 투명해질 때까지 혼합하여 전해질을 제조하고, 전해질이 건조된 샘플의 안까지 스며들 수 있도록 코팅한 후 건조하여 전해질 코팅을 실시한다. 실시예 6은 전해질 코팅을 총 2번 실시하여 수행하였다.
- [0075] **실시예 7.**
- [0076] 상기 실시예 6과 동일하게 과정을 실시하되, rGO/CNT 혼합용액을 150 mm/s 속도로 한지에 10번 코팅한다. 15 ml의 1M 황산과 1 mg의 polyvinyl alcohol(PVA)을 80 °C에서 용액이 투명해질 때까지 혼합하여 전해질을 제조하고, 상기 제조한 전해질을 이용하여 전해질 코팅을 총 3번 실시하여 수행하였다.
- [0078] **실시예 8.**
- [0079] 상기 실시예 7과 동일하게 과정을 실시하되, CNT 분산용액 및 rGO/CNT 혼합용액을 제조시 초음파분산기로 분산하는 시간은 각각 80 분간 분산하였다. 상기 제조한 rGO/CNT 혼합용액을 한지에 총 15번 코팅한다.
- [0081] **실시예 9.**
- [0082] 상기 실시예 8과 동일하게 과정을 실시하되, CNT 분산용액 및 rGO/CNT 혼합용액을 제조시 초음파분산기로 분산하는 시간은 각각 90 분간 분산하였다. 상기 제조한 rGO/CNT 혼합용액을 200 mm/s 속도로 한지에 총 20번 코팅한다. 20 ml의 1M 황산과 1 mg의 polyvinyl alcohol(PVA)을 80 °C에서 용액이 투명해질 때까지 혼합하여 전해질을 제조하여 수행하였다.
- [0084] **실시예 10.**
- [0085] 상기 실시예 6과 동일하게 과정을 실시하되, rGO/CNT 혼합용액을 한지에 총 15번 코팅하고, 니켈 와이어 대신 지름 0.2 mm 탄소섬유를 내장하여 수행하였다.

- [0087] **실시예 11.**
- [0088] 상기 실시예 8과 동일하게 과정을 실시하되, 0.2 mm의 두께를 가진 니켈와이어를 내장하여 수행하였다.
- [0090] **실시예 12.**
- [0091] 상기 실시예 8과 동일하게 과정을 실시하되, 0.4 mm의 두께를 가진 니켈와이어를 내장하여 수행하였다.
- [0093] **실시예 13.**
- [0094] 상기 실시예 8과 동일하게 과정을 실시하되, 0.5 mm의 두께를 가진 니켈와이어를 내장하여 수행하였다.
- [0096] **실시예 14.**
- [0097] 상기 실시예 8과 동일하게 과정을 실시하되, 0.2 mm의 두께를 가진 탄소섬유를 내장하여 수행하였다.
- [0099] **실시예 15.**
- [0100] 상기 실시예 8과 동일하게 과정을 실시하되, 0.4 mm의 두께를 가진 탄소섬유를 내장하여 수행하였다.
- [0102] **비교예 1.**
- [0103] 상기 실시예 10과 동일하게 과정을 실시하되, CNT 없이 rGO만 첨가된 rGO 용액을 한지에 총 15번 코팅하고, 니켈 와이어 없이 수행하였다.
- [0105] **비교예 2.**
- [0106] 상기 실시예 10과 동일하게 과정을 실시하되, rGO 없이 CNT, 바람직하게는 SWCNT(single wall carbon nano tube)가 첨가된 CNT 용액을 한지에 총 15번 코팅하고, 니켈 와이어 없이 수행하였다.
- [0107] 하기 표1에 실시예 1 내지 10, 비교예 1 및 2의 제조조건을 도시하였다.

표 1

샘플명	코팅용액	코팅용액 조 음과 시간(min)	코팅 횟수	코팅 속도 (mm/s)	집전 장치 (current collector)	1M H ₂ SO ₄ :PVA 비율 (ml:mg)	전해질 코팅횟수
실시예 1	rGO/CNT	15	1	10	-	5:1	1
실시예 2	rGO/CNT	30	5	10	-	5:1	1
실시예 3	rGO/CNT	30	10	50	-	7:1	1
실시예 4	rGO/CNT	45	15	50	-	7:1	2
실시예 5	rGO/CNT	45	1	100	Ni 와이어	10:1	2
실시예 6	rGO/CNT	60	5	100	Ni 와이어	10:1	2
실시예 7	rGO/CNT	60	10	150	Ni 와이어	15:1	3
실시예 8	rGO/CNT	80	15	150	Ni 와이어	15:1	3
실시예 9	rGO/CNT	90	20	200	Ni 와이어	20:1	3
실시예 10	rGO/CNT	60	15	100	탄소섬유	10:1	2
비교예 1	rGO	60	15	100	-	10:1	2
비교예 2	CNT	60	15	100	-	10:1	2

[0110] **측정예 1. 본 발명에서 제조한 전극의 형태 및 표면구조 관찰**

[0111] Scanning Electron Microscopy (SU8010, Hitach Co., LTD)를 통해 실시예에서 제조한 한지 위에 rGO/CNT를 코팅한 슈퍼커패시터의 형태 및 표면구조 관찰하였다.

[0112] 관찰 결과는 도 1에 도시하였다.

[0114] **측정예 2. 실시예 1 내지 10, 비교예 1 및 2에 따라 제조한 rGO/CNT 코팅 전도성 섬유 시트를 이용한 슈퍼커패시터의 전극제조 및 충·방전 및 안정성 실험**

[0115] 상기 실시예 1 내지 10, 비교예 1 및 2에 따라 제조한 rGO/CNT 코팅 전도성 섬유 시트를 이용하여 슈퍼커패시터의 전극을 제조하였다.

[0116] 구체적으로 두 개의 실 전극이 함께 묶여 두 개의 원사 슈퍼커패시터를 형성하여 전극을 제조하였다. 전압 구간으로는 -0.5 V에서 0.5 V에서 측정하였으며, 전류밀도 1 A/g 기준화하여 실험을 진행하였다.

[0117] 측정 결과는 도 4 및 표 2에 도시하였다.

[0118] 도 4를 참고하면, 실시예 8에 따라 제조한 rGO/CNT 코팅 전도성 섬유 시트를 이용한 슈퍼커패시터의 전극제조 및 충·방전 및 안정성 실험 결과이며, scan rate 25, 50, 100, 250, 500, 1000 mV/s 에 따라 충·방전 및 안정성 실험을 진행하였다. 또한, 25 mV/s일 때, 366F/g 용량을 가지는 것을 확인 할 수 있었다.

[0119] 표 2를 참조하면 실시예 1 내지 10, 비교예 1 및 2에 따라 제조된 탄소 코팅 전통한지기반의 전도성섬유 및 슈퍼커패시터의 비축전용량 값(scan rate:100 mV/s)을 확인 할 수 있다.

표 2

	비축전용량(F/g)
실시예 1	84
실시예 2	105
실시예 3	121
실시예 4	153
실시예 5	109
실시예 6	147
실시예 7	255
실시예 8	280
실시예 9	186
실시예 10	191
비교예 1	1
비교예 2	20

[0122] **측정예 3. 실시예 1 내지 4, 비교예 1 및 2에 따라 제조된 한지기반 전도성 섬유의 전기전도도 측정**

[0123] Four-probe point method with resistivity tester (MCP-T610, Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd.)을 통해 상기 실시예 1 내지 4, 비교예 1 및 2에 따라 제조된 한지 기반의 전도성 섬유의 전기 전도도를 측정하였다.

[0124] 측정 결과는 하기 표 3에 도시하였다.

[0125] 표 3를 참조하면, 탄소 용액이 코팅된 전도성 섬유의 경우 1×10^{-2} ($\Omega \cdot \text{cm}$), 10 (Ω/sq) 정도의 낮은 저항, 즉 높은 전도성을 나타내었으며 이는 기존의 다른 전도성 물질 기반의 섬유와 비교했을 때 우수함을 나타내었다.

표 3

	전기전도도($\Omega \cdot \text{cm}$)
실시예 1	7×10^{-1}

실시예 2	3×10^{-1}
실시예 3	1×10^{-1}
실시예 4	7×10^{-2}
비교예 1	55
비교예 2	1×10^{-2}

[0128] **측정예 4. 실시예 11 내지 15 에 따라 제조한 rGO/CNT 코팅 전도성 섬유 시트를 이용한 슈퍼커패시터의 전극제조 및 전기용량 실험**

[0129] 상기 실시예 11 내지 15에 따라 제조한 rGO/CNT 코팅 전도성 섬유 시트를 이용하여 슈퍼커패시터의 전극을 제조하였다.

[0130] 구체적으로 두 개의 실 전극이 함께 묶여 두 개의 원사 슈퍼커패시터를 형성하여 전극을 제조하였다. 전압 구간으로는 -0.5 V에서 0.5 V에서 측정하였으며, 전류밀도 1 A/g 기준화하여 실험을 진행하였고, 전기용량은 scan rate 25mV 기준으로 하였다.

[0131] 해당결과는 표 4에 도시하였다.

[0132] 표 4를 참조하면 current collector를 니켈와이어 굵기0.2mm를 사용할 경우 232F/g의 전기용량값이 나오며, 굵기 0.4mm를 사용할 경우 366 F/g가 나온다. 또한, 니켈와이어 대신에 탄소섬유를 사용할 수 있으며, 탄소섬유 0.2mm 굵기를 사용할 경우 159F/g 값이 나오며, 0.4mm 탄소섬유를 사용할 경우 248F/g전기용량 값을 가진다. 굵을수록 전기용량이 높아짐을 확인할 수 있었지만, 0.5mm이상 높아지면 두께에 비해 전기용량값이 높아지지 않는 것을 확인하였다. 또한, 니켈와이어 대신에 탄소섬유를 사용하면 낮은 전기용량값이 나오지만, 보다 flexible한 와이어로도 사용이 가능하다.

표 4

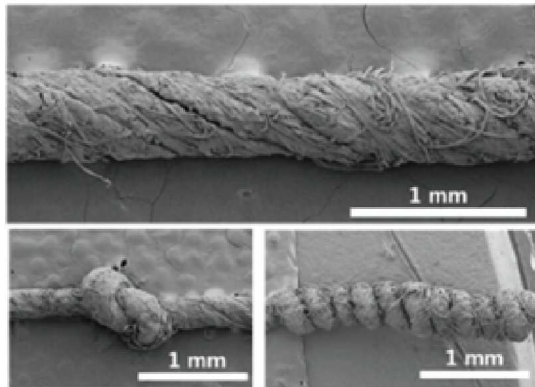
[0133]

샘플명	집전 장치 (current collector)	Current collector의 지름 (mm)	전기용량 (단위 F/g)
실시예 11	니켈와이어	0.2	232
실시예 12	니켈와이어	0.4	366
실시예 13	니켈와이어	0.5	371
실시예 14	탄소섬유	0.2	159
실시예 15	탄소섬유	0.4	248

[0135] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

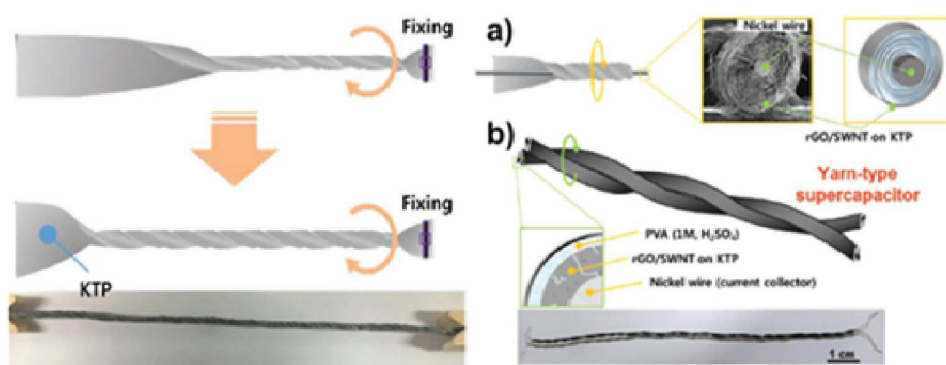
도면1



도면2



도면3



도면4

