



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년11월17일
(11) 등록번호 10-0926699
(24) 등록일자 2009년11월06일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0074352

(22) 출원일자 2007년07월25일

심사청구일자 2007년07월25일

(65) 공개번호 10-2009-0011098

(43) 공개일자 2009년02월02일

(56) 선행기술조사문헌

고출력 수퍼캐패시터용 박막형 carbon nanotube (CNT)/전도성 고분자 나노 복합 전극 제조 및 특성 연구(2단계 보고서)*

US20040265550 A1

KR1020050001589 A

US20060052509 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울 서대문구 신촌동 134 연세대학교

(72) 발명자

김지영

서울 서대문구 창천동 327번지

김광현

서울 서대문구 창천동 327번지

김광범

경기 고양시 일산구 일산동 중산마을 현대아파트 1202-803

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 16 항

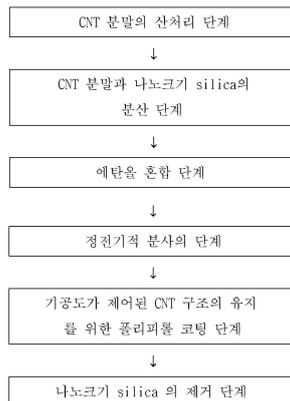
심사관 : 박종철

(54) 탄소나노튜브 박막의 기공도 제어방법 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 기공도를 간편하면서도 효과적으로 제어할 수 있는 탄소나노튜브 박막의 기공도 제어방법 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 탄소나노튜브 박막 제조용 전구용액에 실리카(silica)를 포함시키고, 상기 탄소나노튜브에 대한 실리카의 함량을 조절함으로써 탄소나노튜브 박막의 기공도(기공의 크기)를 용이하게 제어할 수 있는 탄소나노튜브 박막의 기공도 제어방법, 그리고 탄소나노튜브와 실리카(silica)가 포함된 전구용액을 얻은 다음, 이를 정전기적 인력으로 기관 상으로 이동시킨 후, 상기 탄소나노튜브 상에만 선택적으로 기공 유지제를 코팅하고, 이후 상기 실리카(silica)를 제거함으로써, 제조가 용이하고, 3차원 다공성 구조를 갖게 하면서, 기공도를 자유롭게 제어할 수 있는 탄소나노튜브 박막의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

탄소나노튜브, 실리카, 바인더 및 용매를 포함하는 전구용액을 제조하는 제 1 단계;

상기 전구용액과 기관 사이에 형성된 전위차에 따라 발생된 정전기적 인력에 의해 상기 전구용액을 기관 상으로 이동시켜 탄소나노튜브와 실리카의 혼합 박막을 형성시키는 제 2 단계;

상기 혼합 박막의 탄소나노튜브 상에 기공 유지제를 코팅하는 제 3 단계; 및

상기 혼합 박막의 실리카를 제거하는 제 4 단계를 포함하고,

상기 제 1 단계는 탄소나노튜브, 실리카, 바인더 및 용매의 혼합물에 초음파를 처리하여 제조하되, 상기 실리카는 10 ~ 100nm 크기를 사용하고, 상기 용매는 탄소나노튜브 및 실리카의 밀도보다 낮은 것으로서, 물과 알코올의 혼합물을 사용하여 전구용액을 제조하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 박막의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 제 1 단계는

탄소나노튜브를 산 처리하는 단계 a)를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 박막의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 단계 a)는

탄소나노튜브를 60 내지 90℃의 강산 수용액에서 처리하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 박막의 제조방법.

청구항 6

제 3 항에 있어서, 제 1 단계는

탄소나노튜브 박막의 기공도의 제어를 위해 탄소나노튜브에 대한 실리카의 함량을 조절하는 단계 b)를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 박막의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 단계 b)는

탄소나노튜브와 실리카를 1 : 5 ~ 30의 함량(무게비)으로 조절하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 박막의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제 3 항에 있어서, 제 1 단계는

탄소나노튜브와 실리카를 물에 첨가한 후, 초음파를 조사하는 단계 d-1)와,

상기 단계 d-1)의 용액에 알코올을 혼합하여 교반시키는 단계 d-2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 박막의 제조방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 3 항에 있어서,

바인더는 글리세린, 메틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐리덴폴로라이드 및 폴리테트라플루오르에틸렌으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 박막의 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제 3 항에 있어서, 제 2 단계는

전구용액을 분사시킬 수 있는 분사기; 기관을 지지하고, 상기 기관을 대전시킬 수 있는 기관 지지대; 상기 분사기와 기관 지지대에 전위차를 제공하는 전원발생기를 포함하는 분사 장치를 이용하여 전구용액을 기관 상으로 이동시키는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 박막의 제조방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

분사 장치는 기관에 열을 공급할 수 있는 열공급수단; 상기 기관의 온도를 조절하는 온도 조절기; 및 전구용액의 분사량을 제어하는 유량 조절기를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 박막의 제조방법.

청구항 16

제 3 항 또는 제 14 항에 있어서,

기관의 온도를 100℃ ~ 200℃로 유지하는 특징으로 하는 탄소나노튜브 박막의 제조방법.

청구항 17

제 3 항에 있어서, 제 3 단계는

기공 유지제가 포함된 용액에 탄소나노튜브와 실리카의 혼합 박막을 함침한 후, 전압을 인가하여 진행하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 박막의 제조방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

전압의 주사속도는 50mV/s 이상인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 박막의 제조방법.

청구항 19

제 3 항 또는 제 17 항에 있어서,

기공 유지제는 금속, 금속산화물, 전도성 고분자 또는 이들의 혼합인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 박막의 제조방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

전도성 고분자는 폴리피롤, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아닐린, 폴리비닐리덴플로라이드 및 폴리테트라플루오르에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 박막의 제조 방법.

청구항 21

제 3 항에 있어서, 제 4 단계는

산 수용액에 탄소나노튜브와 실리카의 혼합 박막을 함침한 후, 증류수로 세척하여 진행하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 박막의 제조방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

산 수용액은 불산 수용액인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 박막의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 탄소나노튜브 박막의 기공도 제어방법 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 탄소나노튜브 박막 제조용 전구용액에 실리카를 포함시키고, 상기 탄소나노튜브에 대한 실리카의 함량을 조절함으로써 탄소나노튜브 박막의 기공도(기공의 크기)를 용이하게 제어할 수 있는 탄소나노튜브 박막의 기공도 제어방법, 그리고 탄소나노튜브와 실리카(silica)가 포함된 전구용액을 얻은 다음, 이를 정전기적 인력으로 기판 상으로 이동시킨 후, 상기 탄소나노튜브 상에만 선택적으로 기공 유지제를 코팅하고, 이후 상기 실리카(silica)를 제거함으로써, 제조가 용이하고, 3차원 다공성 구조를 갖게 하면서, 기공도를 자유롭게 제어할 수 있는 탄소나노튜브 박막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 현대 과학기술의 결정체인 초미세기술 "나노기술"이 낳은 탄소나노튜브(CNT ; Carbon Nano Tube)는 그동안 개발된 소재와는 전혀 달리 새로운 성질과 기능을 가진 소재로서 각광을 받고 있다. 과학기술계는 인공장기, 지능형 로봇등과 함께 탄소나노튜브를 '미래를 바꿀 10대 신기술'로 선정하여, 기술개발에 전력을 가하고 있다. 탄소나노튜브는 실리콘을 대신하여 나노 로봇의 반도체 소재, 전극 소재 등 는 다양한 용도로 적용되고 있으며, 그 응용 범위가 넓어지고 있다.

<3> 탄소나노튜브는 지구상에 다량으로 존재하는 탄소로 이루어진 탄소 동소체로서 하나의 탄소가 다른 탄소원자와 육각형 벌집무늬로 결합되어 튜브형태를 이루고 있는 물질이며, 튜브의 직경이 나노미터(nm=10억분의 1미터) 수준으로 극히 작은 영역의 물질이다.

<4> 탄소나노튜브는 역학적 견고성과 화학적 안정성이 뛰어나고, 감긴 형태에 따라 도체 또는 반도체의 전기적 특성을 보이며, 직경이 나노 수준으로 작고, 길이가 직경에 비해 상대적으로 매우 길며, 속이 비어있는 특성을 갖는다. 이러한 이유로 탄소나노튜브는 각종 장치의 이미터(Emitter), VFD(Vacuum Fluorescent Display), 백색광원, FED(Field Emission Display), 에너지 저장 소재(리튬이온 2차전지, 수소저장 연료전지, 초고용량캐패시터의 전극), 나노 와이어, AFM/STM Tip, 단전자 소자, 가스 센서, 의공학용 미세부품, 고기능 복합체 등에서 무한한 응용가능성을 가지고 있다. 이러한 탄소나노튜브의 응용 기술이 실용화되기 위해서는 나노 크기로의 박막화가 필수적이다. 이에 따라, 탄소나노튜브의 생성 방법과 더불어 다양한 박막 제조방법에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다.

<5> 현재 주로 사용되고 있는 탄소나노튜브 박막의 제조방법은 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 첫째는 탄소나노튜브의 생성과 동시에 박막을 제조하는 화학 기상 증착법, 그리고 둘째는 용매법이다. 용매법은 탄소나노튜브 파우더를 용매에 분산시켜 제조하는 증발법, 여과법, 분사법, 코팅액을 이용한 기판 피복법으로 나눌 수 있다.

- <6> 일반적으로, 700 ~ 900℃의 높은 온도에서 수행되는 화학 기상 증착법은 알루미늄 박막이나 유리 위에 나노 크기의 금속 촉매를 놓거나 혹은 AAO(Anodic Aluminium Oxide)를 형판으로 한 후, 탄소 소오스 가스를 높은 온도에서 열분해하여 열화학 기상 증착법으로서, 수직하게 정렬된 탄소나노튜브를 성장시키는 방법이다. 그러나 이는 고온의 온도에서 수행된다는 문제점이 지적되어 이를 극복하기 위하여 증착온도를 낮추기 위한 다양한 시도가 이루어지고 있다.(대한민국 공개특허 특2001-0103274), (Science vol.282, 6, 1998)
- <7> 또한, 탄소나노튜브의 분말을 용매에 분산시켜 제조하는 용매법에는 탄소나노튜브를 알코올계 용액에 분산시켜 분산용액을 금속 기판 상에서 증발시키는 증발법, 여과필터를 이용하여 탄소나노튜브 페이퍼 형태로 박막을 제조하는 여과법, 탄소나노튜브 분산용액을 가열된 기판위에 분사시켜 박막을 제조하는 분사법 등이 있으며, 이들 방법은 에너지 저장 소재나 여과막, 응력 센서 등에서 주로 응용되고 있다.
- <8> [문헌 1] 대한민국 공개특허 제10-2001-0103274호
- <9> [문헌 2] Science vol.282, 6, 1998

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <10> 탄소나노튜브 박막이 응용분야에 효율적으로 잘 응용될 수 있기 위해서는 탄소나노튜브들 사이에 형성된 기공도(기공의 크기)와 박막 표면 특성들이 조절되어야만 한다.
- <11> 그러나 상기 종래의 방법들은 탄소나노튜브 박막의 제조 시, 기공도의 조절이 거의 불가능한 문제점이 있다.
- <12> 특히, 탄소나노튜브를 슈퍼커패시터용 전극으로서 활용함에 있어서, 탄소나노튜브와 금속산화물(혹은 전도성 고분자)과의 복합화시 탄소나노튜브 상에 코팅량이 증가하였을 경우 전극의 다공성 구조를 유지할 수 있어야 한다. 슈퍼커패시터용 전극은 구조에 따라 전해질과 전극활물질(금속산화물 혹은 전도성 고분자) 사이 계면의 비표면적이 변화하고, 이에 따라 전기화학적 활용도가 변화하므로, 탄소나노튜브의 다공성 구조에 따라 전기화학적 특성이 크게 변화한다. 즉, 슈퍼커패시터의 전극은 높은 비표면적을 갖도록 3차원 다공성 구조가 이상적이다.
- <13> 그러나 종래 기술에 따른 탄소나노튜브 박막 제조의 경우, 탄소나노튜브 사이의 기공도를 조절할 수 없어 탄소나노튜브 상에 코팅된 금속산화물이나 전도성 고분자의 코팅량이 많아질 경우 탄소나노튜브가 가지고 있던 다공성 구조의 특성을 잃게 된다.
- <14> 따라서 탄소나노튜브 박막을 제조함에 있어서 탄소나노튜브들의 사이에 형성된 간격, 즉 기공도(기공의 크기)의 조절이 중요하다. 또한 기공도를 조절함과 동시에 탄소나노튜브의 3차원 다공성 구조를 유지함으로써, 탄소나노튜브 상에 다량의 금속산화물 혹은 전도성 고분자의 코팅이 가능하게 하여야 한다.
- <15> 본 발명은 탄소나노튜브 박막 제조에 있어 종래의 방법에서 어려웠던 박막의 기공의 크기를 용이하게 조절할 수 있는 기공도 제어방법을 제공하는 데에 그 목적이 있다.
- <16> 또한, 본 발명은 탄소나노튜브와 실리카(silica)가 포함된 전구용액을 얻은 다음, 이를 정전기적 인력으로 기판 상으로 이동시킨 후, 상기 탄소나노튜브 상에만 선택적으로 기공 유지제를 코팅하고, 이후 상기 실리카(silica)를 제거함으로써, 3차원 다공성 구조를 갖도록 용이하게 제조할 수 있으면서, 기공도를 자유롭게 제어할 수 있는 탄소나노튜브 박막의 제조방법을 제공하는 데에 다른 목적이 있다.

과제 해결수단

- <17> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은,
- <18> 탄소나노튜브 박막 제조용 전구용액에 실리카(silica)를 포함시키고, 상기 탄소나노튜브에 대한 실리카의 함량 조절을 통하여 탄소나노튜브 박막의 기공도를 제어하는 탄소나노튜브 박막의 기공도 제어방법을 제공한다.
- <19> 이때, 상기 전구용액에 실리카를 포함시킴에 있어서, 상기 실리카를 졸(sol) 또는 분말(powder) 상으로 포함시키는 것을 포함한다. 상기 실리카는, 바람직하게는 나노 크기, 구체적으로는 10 ~ 100nm 크기가 좋다.
- <20> 또한, 본 발명은,
- <21> 탄소나노튜브 및 실리카를 포함하는 전구용액을 제조하는 제 1 단계(전구용액 제조 단계);

- <22> 상기 전구용액과 기관 사이에 형성된 전위차에 따라 발생된 정전기적 인력에 의해 상기 전구용액을 기관 상으로 이동시켜 탄소나노튜브와 실리카의 혼합 박막을 형성시키는 제 2 단계(박막 형성 단계);
- <23> 상기 혼합 박막의 탄소나노튜브 상에 기공 유지제를 코팅하는 제 3 단계(기공 유지제 코팅 단계); 및
- <24> 상기 혼합 박막의 실리카를 제거하는 제 4 단계(실리카 제거 단계)
- <25> 를 포함하는 탄소나노튜브 박막의 제조방법을 제공한다.
- <26> 이때, 상기 전구용액 제조 단계(제 1 단계)는 탄소나노튜브를 산 처리하는 단계 a); 탄소나노튜브에 대한 실리카의 함량을 조절하는 단계 b); 및/또는 탄소나노튜브, 실리카 및 용매의 혼합물에 초음파를 처리하는 단계 c);를 포함하는 것이 바람직하다.
- <27> 또한, 상기 전구용액 제조 단계(제 1 단계)는 탄소나노튜브와 실리카를 물에 첨가한 후, 초음파를 조사하는 단계 d-1)와, 상기 단계 d-1)의 용액에 알코올을 혼합하여 교반시키는 단계 d-2)를 포함하는 것이 좋으며, 임의 선택적으로 상기 전구용액에 바인더를 첨가하는 단계 e)를 포함할 수 있다.
- <28> 아울러, 상기 박막 형성 단계(제 2 단계)는 정전기적 에어로졸 분사 장치(Electrostatic Aerosol Spray Pyrolysis 장치 ; 이를 본 발명에서는 "EASP 장치"로 약칭 한다)로서, 상기 전구용액을 에어로졸 형태로 분사시킬 수 있는 분사기; 기관을 지지하고, 상기 기관을 대전시킬 수 있는 기관 지지대; 및 상기 분사기와 기관 지지대에 전위차를 제공하는 전원발생기를 포함하는 분사 장치를 이용하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 상기 분사 장치는 기관에 열을 공급할 수 있는 열공급수단; 상기 기관의 온도를 조절하는 온도 조절기; 및 전구용액의 분사량을 제어하는 유량 조절기를 추가로 포함하는 것이 좋다.
- <29> 또한, 상기 기공 유지제 코팅 단계(제 3 단계)는 본 발명의 바람직한 구현예에 따라서, 기공 유지제가 포함된 용액에 탄소나노튜브와 실리카의 혼합 박막을 함침한 후, 전압을 인가하는 방법으로 진행되는 것이 바람직하다. 이때, 상기 기공 유지제는 금속, 금속산화물, 전도성 고분자 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.
- <30> 아울러, 상기 실리카 제거 단계(제 4 단계)는 산 수용액에 탄소나노튜브와 실리카의 혼합 박막을 함침한 후, 증류수로 세척하는 방법으로 진행되는 것이 바람직하다.

효과

- <31> 본 발명에 따르면, 탄소나노튜브의 기공도(기공의 크기)를 간편하고 효과적으로 제어할 수 있는 효과를 갖는다. 구체적으로, 탄소나노튜브에 대한 실리카의 함량(무게비) 조절에 의해 기공도는 용이하게 제어된다.
- <32> 또한, 본 발명의 제조방법에 따르면, 분사된 전구용액이 정전기적 인력으로 기관 상으로 이동된 후, 탄소나노튜브 상에만 선택적으로 기공 유지제가 코팅되고, 이후 실리카가 제거되는 단계로 진행되어 제조가 간단하고, 상기 기공 유지제에 의해 3차원 다공성 구조가 유지되는 효과를 갖는다. 또한, 상기 전구용액이 분사된 후에는 전기장을 따라 이동되어 균일한 두께로 증착됨에 따라 반복 재연성 및 표면 균일성이 우수한 효과를 갖는다. 아울러, 전구용액의 분사량 제어에 의해 박막의 두께를 자유롭게 조절할 수 있는 효과를 갖는다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <33> 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- <34> 본 발명에 따른 탄소나노튜브 박막 제조용 전구용액은 탄소나노튜브 및 실리카를 적어도 포함한다. 이때, 상기 실리카는 탄소나노튜브들 간의 간격을 넓혀 기공이 형성되게 하는 기공 형성제로 작용한다. 보다 구체적으로, 상기 실리카는 박막 형성 이후에 제거되는 스페이서(sacrificial spacer) 역할을 하는 것으로서, 이러한 실리카의 제거에 의해 박막은 기공을 갖는다.
- <35> 본 발명에 따라서 탄소나노튜브 박막을 제조함에 있어서, 박막은 전구용액의 분사가 가능하고 정전기장 발생이 가능한 분사 장치 내에서 형성된다. 바람직하게는 전구용액 분사 및 정전기장 발생이 가능하면서, 전구용액의 분사량 및 온도 조절이 가능한 EASP 장치(정전기적 에어로졸 분사 장치)에서 형성된다. 먼저, 도 1을 참조하여, 상기 EASP 장치를 설명하면 다음과 같다.
- <36> 도 1은 본 발명에 바람직하게 적용되는 EASP 장치의 단면 구성도를 보인 것이다.
- <37> 도 1을 참조하여 설명하면, 상기 EASP 장치는 전구용액을 에어로졸 형태로 분사시킬 수 있는 분사기(10); 기관(S)을 지지하며, 상기 기관(S)을 대전시킬 수 있는 기관 지지대(20); 상기 분사기(10)와 및 기관 지지대(20)에

전위차를 제공하는 전원발생기(30)를 포함한다. 이때, 상기 EASP 장치는 기관(S)에 열을 공급할 수 있는 열공급 수단(25); 상기 기관(S)의 온도를 조절하는 온도 조절기(40); 및 상기 전구용액의 분사량을 제어하는 유량 조절기(50)를 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 도 1에서 도면 부호 E는 기관(S) 상에 형성된 박막을 나타낸다.

<38> 또한, 상기 분사기(10)의 하단에는 노즐(15)이 장착되어 있으며, 이러한 분사기(10)의 노즐(15)과 기관 지지대(20)에 고전압 직류 전원발생기(30)가 전기적으로 연결되어 분사기(10)와 기관 지지대(20) 사이에 강한 정전기장을 형성한다. 상기 유량 조절기(50)는 분사기(10)에 내장된 피스톤의 이동속도를 정밀하게 조절함으로써 전구용액의 분사량을 정확히 제어하며, 이러한 유량 조절기(50)는 바람직하게는 전자식 유속 조절기를 유용하게 사용할 수 있다. 아울러, 상기 기관 지지대(20)의 내부에 장착된 열공급수단(25)은 기관(20)에 열을 공급하여 기관(S) 상에 분사된 전구용액의 용매를 증발시킬 수 있는 것이면 본 발명에 포함하며, 예를 들어 상기 열공급수단(25)은 램프(예, 할로겐 램프), 저항 열선 또는 히터 등으로부터 선택될 수 있다. 상기 온도 조절기(40)는 열전쌍(Thermocouple) 등의 온도 센서로부터 감지된 열을 미리 설정된 열과 비교하여 상기 열공급수단(25)을 제어함으로써 기관(S)의 온도가 일정하게 유지되도록 조절한다. 아울러, 상기 EASP 장치는, 분사기(10)와 기관 지지대(20) 사이의 거리를 조절하는 거리 조절기(도시하지 않음)를 더 포함할 수 있다.

<39> 본 발명에 따르면, 상기 EASP 장치를 이용하는 경우, 전구용액(탄소나노튜브와 실리카가 포함된 용액)이 정전기적 인력에 의해 기관(S) 상에 균일한 두께로 분사되고, 이와 함께 승온된 기관(S)에서 발생된 열에 의해 분사된 전구용액 내의 용매가 증발되어, 탄소나노튜브 입자가 증착됨과 동시에 실리카가 함께 증착되어 탄소나노튜브와 실리카로 구성된 혼합 박막(E)을 용이하게 제조할 수 있다. 즉, 별도의 건조 공정 없이 증착에 의해 탄소나노튜브와 실리카의 혼합 박막(E)이 기관(S)에 고착된다.

<40> 보다 구체적으로, 전구용액의 분사 시 인가된 정전기장의 영향으로 노즐(15)에서부터 용매의 표면장력을 극복할 수 있는 매우 작은 액적(liquid droplet) 상태로 분사되어, 분사된 전구용액은 전기장을 따라 이동하게 되고, (-)로 대전된 기관 위에 매우 고르게 증착된다.

<41> 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노튜브 박막의 제조방법을 각 단계별로 구체적으로 나타낸 순서도이다.

<42> 본 발명에 따른 탄소나노튜브 박막의 제조방법은 탄소나노튜브와 실리카를 적어도 포함하는 전구용액을 제조하는 단계(전구용액 제조 단계), 상기 전구용액을 대전된 기관 상에 정전기적 분사를 통하여 탄소나노튜브와 실리카의 혼합 박막(E)을 형성시키는 단계(박막 형성 단계), 상기 혼합 박막(E)의 탄소나노튜브 상에만 선택적으로 기공 유지제를 코팅하는 단계(기공 유지제 코팅 단계), 및 상기 실리카를 제거하는 단계(실리카 제거 단계)를 적어도 포함한다. 이하, 각 단계별 설명을 통하여, 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 기공도 제어방법 및 제조방법을 보다 상세히 설명한다.

<43> 전구용액 제조 단계(제 1 단계)

<44> 본 발명에 따른 탄소나노튜브 박막의 제조방법의 제 1 단계는 탄소나노튜브 및 실리카를 포함하는 전구용액을 제조하는 단계이다.

<45> 먼저, 탄소나노튜브(CNT) 분말을 준비한다. 본 발명에서 사용되는 상기 탄소나노튜브 분말은 특별히 제한되지 않으며, 단층 탄소나노튜브, 다층 탄소나노튜브 및 이들의 혼합을 모두 포함한다. 이때, 일반적인 탄소나노튜브 분말은 소수성을 나타내어 물과 같은 용매에 분산되지 않는 성질을 가지므로, 친수성 부여를 위해 탄소나노튜브를 산 처리리 단계 a)를 포함하는 것이 바람직하다.

<46> 상기 산처리 단계는 탄소나노튜브 분말을 강산의 수용액에 담금으로써 탄소나노튜브 분말 제조 시에 포함된 금속 촉매를 강산으로 녹여 제거함은 물론, 물과 같은 용매에 분산되지 않는 소수성 특성을 나타내는 탄소나노튜브 분말의 표면에 관능기를 제공하여 탄소나노튜브에 친수성을 부여함으로써 탄소나노튜브 분말이 용매 내에 용이하게 분산될 수 있도록 한다.

<47> 상기 산처리 단계는 보다 구체적으로 설명하면, 강산의 수용액에 탄소나노튜브 분말을 적정량 넣고 열을 가하여 60 내지 90℃ 정도의 온도에서 담그어 처리하는 것이 바람직하다. 상기 강산은 예를 들어 황산, 질산, 염산 또는 이들의 혼합을 사용할 수 있다. 이때, 강산 수용액의 온도가 60℃ 미만이면 화학적으로 안정한 탄소나노튜브에 화학적인 변화를 줄 수 없어 친수성을 부여하기 어렵고, 온도가 90℃를 초과하면 강산이 폭발적으로 끓어주위 환경에 영향을 줄 수 있고 사고가 발생할 수 있어 바람직하지 않다. 따라서 상기 산처리 단계는 위와 같은 온도 범위의 강산 수용액에서 진행하는 것이 바람직하다. 또한, 산처리 시간은 특별히 한정하는 것은 아니

지만 2 시간 이상 처리하는 것이 좋다. 처리 시간이 2 시간 미만이면, 탄소나노튜브가 충분한 화학적 변형을 일으키지 않아 친수성 부여가 어려울 수 있다. 이때, 처리 시간을 6 시간이 넘게 많이 하더라도 시간 증가에 따른 상승된 효과를 보이기 어렵다. 따라서 산처리는 바람직하게는 2 ~ 6 시간동안 진행하는 것이 좋다.

- <48> 다음으로, 상기 산처리된 수용액을 여과기를 통해 수용액으로부터 탄소나노튜브를 여과, 분리하고, 여과된 탄소나노튜브를 증류수를 이용하여 수회 세정한다. 그리고 상기 세정된 탄소나노튜브에 열을 가하여 수분을 증발시켜 다시 분말 상태로 만든다.
- <49> 탄소나노튜브는 위와 같은 산처리 등을 통하여 친수성을 가지는 것을 사용하는 것이 바람직하며, 이러한 탄소나노튜브에 기공 형성을 위한 실리카, 그리고 분산을 위한 용매를 혼합하여 전구용액을 제조한다.
- <50> 이때, 본 발명에 따른 제조방법의 제 1 단계는 기공도의 제어를 위해 실리카의 함량을 조절하는 단계 b)를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 실리카는 박막 형성 이후에 제거되는 스페이서(sacrificial spacer) 역할을 하는 것으로서, 향후 제거되는 데, 이러한 실리카의 제거의 의해 박막(E)은 다공성을 갖는다. 이때, 본 발명에 따르면, 상기 실리카의 함량(무게비)을 조절함으로써 박막(E)의 기공 제어가 가능하다. 구체적으로, 위와 같은 전구용액 제조 단계에서, 탄소나노튜브 대비 실리카의 함량을 조절함으로써, 원하는 기공도를 가지는 탄소나노튜브 박막을 제조할 수 있다. 실리카의 함량을 작게 하면 기공도가 낮은 박막(E)을 제조할 수 있으며, 이와 반대로 실리카의 함량을 높게 하면 기공도가 높은 박막(E)을 제조할 수 있다. 즉, 실리카의 함량에 의해 탄소나노튜브들 간의 간격이 조절할 수 있다.
- <51> 상기 실리카는 졸(sol) 또는 분말(powder) 상을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 나노 크기를 가지는 분말을 사용할 수 있다. 구체적으로, 분말로서 10 ~ 100 nm 크기가 좋다. 이때, 실리카의 크기가 10 nm 미만이면 실리카 입자끼리 서로 뭉치는 현상이 발생되어 용액의 분산성이 떨어지고 기공도 제어가 어려워 바람직하지 않다. 이와 반대로 실리카의 크기가 100 nm를 초과하면 탄소나노튜브들 간의 사이로 침투되는 입자의 수가 작아 미세 간격(기공) 조절이 어려울 수 있다.
- <52> 본 발명의 바람직한 구현예에 따라서, 실리카를 위와 같이 나노 크기의 미세 입자를 사용하는 경우, 탄소나노튜브 분말과 실리카(나노 크기 분말)는 1 : 5 ~ 30의 무게비(함량)로 첨가하여 전구용액을 제조하는 것이 좋다. (즉, 탄소나노튜브 분말 : 나노 크기의 실리카 분말 = 1 : 5 ~ 30의 무게 비율이 좋다.) 이때, 실리카의 함량이 너무 낮을 경우(5 미만), 탄소나노튜브들 간의 거리(기공도)를 넓히는데 사용되는 실리카의 양이 충분하지 않아 실리카의 첨가 전후의 탄소나노튜브 기공의 크기에 큰 변화가 없으며, 이와 반대로 실리카의 양이 너무 많을 경우(30 초과) 탄소나노튜브 사이의 거리(기공도)가 너무 멀어져 박막 형성 후 박막이 기관(S)에서 떨어져 나가는 등 안정성이 확보되지 않고 기계적 물성이 떨어질 수 있다.
- <53> 한편, 이때, 본 발명에 따른 제조방법의 제 1 단계는 탄소나노튜브, 실리카 및 용매를 혼합하여 전구용액을 제조하되, 상기 혼합물에 초음파를 처리하는 단계 c)를 포함하는 것이 바람직하다. 탄소나노튜브는 직경 대비 상대적으로 길이가 매우 길어 엉김 현상이 발생할 수 있는 데, 상기 초음파 처리는 탄소나노튜브를 강제적으로 풀어 엉김 현상을 방지할 수 있다. 따라서 산처리와 함께 초음파 처리는 탄소나노튜브를 용매에 균일하게 분산되게 할 수 있다. 상기 초음파 처리는 특별히 제한되지 않으며, 초음파의 세기 및 시간은 필요에 따라 적절히 조절할 수 있다.
- <54> 상기 탄소나노튜브와 실리카를 분산시키기 위한 분산 용매는 물, 유기 용매 또는 이들의 혼합을 포함한다. 바람직하게는 물과 유기 용매의 혼합을 사용할 수 있다. 상기 유기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)이나 알코올계 등으로부터 선택될 수 있다.
- <55> 본 발명의 바람직한 구현예에 따라서, 상기 분산 용매는 끓는점(boiling point)이 낮으며, 용매 자체의 밀도가 탄소나노튜브나 실리카보다 낮은 것을 사용하는 것이 좋다. 예를 들어, 물이나 알코올(예, 메탄올, 에탄올 등) 등과 같이 끓는점이 낮고, 밀도가 낮은 것을 유용하게 사용할 수 있다. 그 이유는 다음과 같다.
- <56> EASP 장치를 통해 상기의 탄소나노튜브와 실리카가 분산된 전구용액을 기관(S) 상에 분사시키는 경우 끓는점이 높은 용매의 경우 용매가 원활하게 증발되지 않아 기관(S) 상에 용이하게 증착되지 않게 되고, 또한 기관(S) 상에 형성된 박막(E)의 특성 또한 저하시킬 수 있다. 아울러, 용매 자체의 밀도가 높은 경우 탄소나노튜브와 실리카 분말이 쉽게 가라앉지 않아 원활한 분산이 어렵다. 이에 따라, 상기 용매는 끓는점이 비교적 낮으며, 밀도가 탄소나노튜브나 실리카에 비해 낮은 물, 알코올계 또는 이들의 혼합을 사용하는 것이 좋다.
- <57> 상기 용매는, 바람직하게는 물과 알코올(예, 에탄올 등)의 혼합이 좋다. 이와 같이, 물과 알코올의 혼합 용매

인 경우, 탄소나노튜브 입자가 EASP 장치의 분사기(10)를 통하여 에어로졸 상태로 용이하게 분사될 수 있다.

<58> 보다 바람직하게는, 상기 전구용액을 제조하는 제 1 단계는 탄소나노튜브와 실리카를 물에 첨가한 후, 초음파를 조사하는 단계 d-1)와, 상기 단계 d-1)의 용액에 알코올을 혼합하여 교반시키는 단계 d-2)를 포함하는 것이 좋다. 구체적으로, 상기 전구용액을 제조함에 있어서, 먼저 탄소나노튜브와 실리카 분말을 물에 첨가한 후, 초음파를 조사한 다음, 여기에 알코올을 추가로 혼합, 교반하여 제조하는 것이 좋다.

<59> 또한, 상기 전구용액을 제조하는 제 1 단계는, 임의 선택적으로 상기 전구용액에 바인더를 첨가하는 단계 e)를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 전구용액을 제조한 다음에는, 상기 전구용액에 바인더를 더 첨가할 수 있다. 이때, 상기 바인더는 박막(E)과 기관(S)의 접착력을 향상시킬 수 있는 것이면, 어떠한 것이든 사용 가능하다. 상기 바인더는, 예를 들어 글리세린(glycerine), 메틸셀룰로오스(methylcellulose), 폴리비닐알코올(PVA ; polyvinyl alcohol), 폴리비닐부티랄(PVB ; polyvinyl butyral), 폴리비닐피롤리돈(PVP ; poly-N-vinylpyrrolidone), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF ; polyvinylidene fluoride) 및 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE ; poly-tetrafluoroethylene) 등으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합을 사용할 수 있다. 그러나 상기 예시한 바인더에 한정되는 것은 아니고 박막(E), 구체적으로는 탄소나노튜브와 기관(S) 사이의 접착력을 향상시킬 수 있는 것이면 본 발명에 포함한다.

<60> 박막 형성 단계(제 2 단계)

<61> 위와 같이, 탄소나노튜브와 실리카를 포함하는 전구용액을 제조한 다음에는, 상기 전구용액을 EASP 장치를 이용하여 정전기적으로 기관(S) 상에 분사시킨다.

<62> 이때, 사용될 수 있는 상기 기관(S)은 전도체, 부도체 및 반도체를 포함하며, 예를 들어 유리, 플라스틱 및 금속 등의 재질로부터 선택될 수 있다. 상기 기관(S)은 박막(E)의 사용 용도 및 목적에 따라 정해질 수 있으며, 예를 들어 규소(Si) 본체 위에 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag) 등의 금속이 증착된 웨이퍼(wafer)를 사용할 수 있다. 또한, 상기 기관(S)은 캐패시터(예, 전기이중층 캐패시터(EDLC) 등) 등의 전극을 제조할 시 집전체로 주로 사용되는 것으로서, 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 알루미늄(Al) 및 이들의 합금 등으로부터 선택된 금속 호일(foil)을 사용할 수 있다.

<63> EASP 장치를 도시하고 있는 도 1을 참조하여 보다 구체적으로 설명하면, 고전압 직류 전원발생기(30)를 분사기(10)의 노즐(15)과 기관 지지대(20) 사이에 연결하여, 분사기(10)의 노즐(15)을 (+)로, 기관 지지대(20)와 접하고 있는 기관(S)을 (-)로 대전시킨다.

<64> 그리고 분사기(10)를 통하여 전구용액을 기관(S)을 향해 분사시키면, 전위차에 의한 정전기적 인력에 의해 탄소나노튜브를 포함한 액적(liquid droplet) 입자가 대전된 기관(S)을 향하여 에어로졸 형태로 분사되고, 정전기장을 따라 기관(S)으로 균일한 분포로 이동한다. 그리고 열공급수단(25)에서 전달된 열에 의해 기관(S)은 승온되고, 승온된 기관(S)의 열에 의해 전구용액 내의 용매가 증발되어 기관(S) 상에 탄소나노튜브와 실리카의 혼합 박막(E)이 증착에 의해 고착, 형성하게 된다. 이러한 과정에서 EASP 장치의 유량 조절기(50)에 의해 상기 전구용액의 분사량이 제어되어 박막(E)의 두께를 자유롭게 조절할 수 있다.

<65> 이때, EASP 장치의 온도 조절기(40)를 통하여 상기 기관(S)의 온도를 100 ~ 200℃ 정도로 유지시키는 것이 좋다. 이는, 100℃ 미만으로 설정할 경우에는 주입된 전구용액 중에 포함된 용매(에탄올 등)가 모두 증발되지 않아 에어로졸 상태로 기관(S) 상에 증착되지 않게 되어 박막(E)의 특성을 저하시키게 되고, 200℃를 초과한 온도로 설정할 경우에는 주입된 전구용액 중에 포함된 용매(에탄올 등)가 기관(S)에 도착하기도 전에 액적 상태의 용액이 증발하게 되어 가벼운 탄소나노튜브 및 실리카 입자들이 공중으로 날아가 버리므로 실질적으로 기관(S)에 증착되는 양이 적게 되기 때문이다.

<66> 기공 유지제 코팅 단계(제 3 단계)

<67> 상기와 같이, 탄소나노튜브와 실리카의 혼합 박막(E)을 제조한 다음에는, 박막(E)을 EASP 장치로부터 분리하여 상기 박막(E) 상에 기공 유지제를 코팅하되, 박막(E)을 구성하는 탄소나노튜브에만 선택적으로 기공 유지제를 코팅한다. 이는, 탄소나노튜브 사이에서 스페이서(spacer) 역할을 하는 실리카가 제거 된 후, 탄소나노튜브로 결집된 3차원 구조가 붕괴되는 것을 막기 위한 단계이다. 즉, 기공 유지제는 탄소나노튜브에 지지력을 제공하여 붕괴되는 것을 방지한다. 상기 기공 유지제는, 예를 들어 전도성 고분자로서 폴리피롤을 유용하게 사용할 수 있다. 이와 같이 기공 유지제가 실리카에는 코팅되지 않고 탄소나노튜브에만 선택적으로 코팅되게 하는 방법으로는, 전기화학적 방법을 바람직하게 적용할 수 있다.

- <68> 예를 들어, 기공 유지제가 포함된 용액에 상기에서 제조된 탄소나노튜브와 실리카의 혼합 박막(E)을 함침한 후, 적정 전압으로 50 mV/s 이상의 주사속도로 반복하여 전압을 인가하면 전기전도도를 가지는 탄소나노튜브 상에만 기공 유지제가 코팅된다. 보다 구체적으로, 기공 유지제가 포함된 용액으로서 피롤 수용액을 사용하는 경우 전압의 인가에 의해 탄소나노튜브 상에만 폴리피롤이 합성된다.
- <69> 이때, 전압은 0.0 V ~ 0.8 V(볼트)를 1 사이클(cycle)로 하여 인가하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 0.0 V에서 시작하여 0.8 V까지 인가한 다음, 다시 0.0 V에서 0.8 V까지 점점 증가시켜 인가하는 작업을 반복한다. 이때, 0.8 V를 초과하는 경우 1 사이클 당 기공 유지제의 코팅되는 양이 너무 많아서 미세한 코팅량의 제어가 어려우므로 전압의 범위는 위와 같이 0.0 V ~ 0.8 V 가 적당하다.
- <70> 또한, 상기 전압범위에서 반복하는 횟수에 따라 탄소나노튜브 상에 코팅된 기공 유지제(폴리피롤)의 양이 결정된다. 이때, 전압의 주사속도가 50 mV/s 보다 늦을 경우, 1 사이클 당(0.0V ~ 0.8V) 탄소나노튜브 상에 코팅되는 기공 유지제(폴리피롤)의 양이 너무 많아 코팅되는 기공 유지제(폴리피롤)의 두께를 조절하기 어려우므로 주사속도는 50 mV/s 이상이 좋다. 또한, 상기 전압의 주사속도는 특별히 한정하는 것은 아니지만, 최대 70mV/s로 할 수 있다.
- <71> 상기 기공 유지제는 폴리피롤에 한정되는 것은 아니고, 실리카가 제거된 후, 탄소나노튜브의 구조가 붕괴되는 것을 막을 수 있는 것이면 어떠한 것이든 사용 가능하다. 예를 들어, 상기 기공 유지제는 금속, 금속산화물, 전도성 고분자 또는 이들의 혼합을 사용할 수 있으며, 상기 전도성 고분자는 폴리피롤, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아닐린, 폴리비닐리덴플로라이드 및 폴리테트라플루오르에틸렌 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상 또는 2종 이상의 혼합을 사용할 수 있다.
- <72> 실리카 제거 단계(제 4 단계)
- <73> 위와 같이, 기공 유지제를 코팅한 다음에는 탄소나노튜브 사이에서 스페이서(spacer)의 역할을 수행하던 실리카를 제거한다. 이러한 실리카의 제거의 의해, 탄소나노튜브 박막은 3차원적인 다공성을 가지면서, 기공 유지제에 의해 기공 구조가 붕괴되지 않으면서 기계적 강도를 유지한다.
- <74> 상기 실리카 제거 단계는, 예를 들어 산 수용액에 상기 탄소나노튜브와 실리카의 혼합 박막(E)을 함침한 후, 증류수로 수회 세척하여 진행할 수 있다. 이때, 상기 산 수용액은 탄소나노튜브와 기공 유지제(예, 폴리피롤)에 영향을 주지 않으면서, 실리카를 제거할 수 있는 것이면 어떠한 것이든 사용 가능하며, 예를 들어 불산 수용액(10wt%의 불산 수용액 등) 등을 유용하게 사용할 수 있다.
- <75> 이하, 본 발명의 구체적인 시험 실시예를 설명한다. 이하의 실시예는 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위해 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되는 것은 아니다.
- <76> [실시예]
- <77> 먼저, 황산 수용액을 이용하여 탄소나노튜브(CNT) 분말을 산처리한 다음, 에탄올 수용액에 상기 산처리된 탄소나노튜브(CNT) 분말과 나노 크기(10nm)의 실리카 분말을 첨가한 다음, 초음파를 조사하여 각 성분들이 균일하게 분산된 전구용액을 제조하였다. 이때, 상기 실리카 분말을 첨가함에 있어 탄소나노튜브(CNT)와 1 : 10, 1 : 20의 무게비가 되도록 첨가하였다.
- <78> 그리고 상기 제조된 전구용액을 도 1에 보인 바와 같은 EASP 장치를 이용하여 기관 상에 분사, 증착시켜 박막을 형성시킨 다음, 박막의 탄소나노튜브 상에 폴리피롤을 80wt%로 코팅하였다. 다음으로, 실리카 제거를 위해 박막을 10wt% 불산 수용액에 함침 및 건조하여 본 실시예에 따른 탄소나노튜브/폴리피롤 복합 박막을 제조하였다.
- <79> [비교예]
- <80> 상기 실시예와 비교하여 전구용액을 제조함에 있어 나노 크기의 실리카 분말을 첨가하지 않았다. 그리고 도 1에 보인 바와 같은 EASP 장치를 이용하여 기관 상에 분사, 증착시켜 박막을 형성시키되, 박막의 탄소나노튜브 상에 폴리피롤을 77wt%로 코팅하여 본 비교예에 따른 탄소나노튜브/폴리피롤 복합 박막을 제조하였다.
- <81> 도 3a 및 도 3b는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 탄소나노튜브/폴리피롤 복합 박막의 표면형상을 보인 SEM(Scanning Electron Microscopy) 사진이다. 구체적으로, 나노 크기의 실리카가 포함된 전구용액을 사용하여 박막을 제조하고 탄소나노튜브 상에 폴리피롤을 80wt%로 코팅한 다음, 나노 크기의 실리카를 불산 수용액으로 제거한 후의 탄소나노튜브/폴리피롤 복합 박막의 표면을 1만배(내부 : 5만배)로 촬영한 SEM 사진이다. 도 3a는 탄소나노튜브와 나노 크기의 실리카의 무게 비율이 1 : 10인 복합 박막이고, 도 3b는 탄소나노튜브와 나노 크기

의 실리카의 무게 비율이 1 : 20인 복합 박막이다.

- <82> 도 4a 및 도 4b는 상기 비교예에 따라 제조된 박막의 SEM으로서, 도 4a는 1만배로 촬영한 단면 사진이고(내부 : 5만배), 도 4b는 5만배로 촬영한 단면사진이다. 구체적으로, 도 4a 및 도 4b는 나노 크기의 실리카를 사용하지 않고 제조한 것으로서 폴리피롤이 77wt% 코팅된 탄소나노튜브 박막의 사진이다.
- <83> 먼저, 도 4a 및 도 4b에서 확인할 수 있는 바와 같이, 탄소나노튜브 상에 폴리피롤을 두껍게 코팅(77wt%)함에 따라 탄소나노튜브 사이에 존재하던 기공이 폴리피롤 코팅층에 의하여 막히는 것을 확인할 수 있다.
- <84> 그러나 본 발명에 따라서, 도 3a 및 도 3b에서 확인할 수 있는 바와 같이, 나노 크기의 실리카를 sacrificial spacer로 사용한 결과 탄소나노튜브 사이의 기공의 크기가 증가하고, 이에 따라 탄소나노튜브 상에 폴리피롤을 보다 두껍게 코팅(80wt%)하여도 기공의 막힘 현상이 일어나지 않으며, 탄소나노튜브/폴리피롤 복합 박막이 3차원 다공성 구조를 유지하고 있음을 알 수 있다.
- <85> 또한, 본 발명의 실시예는 도 3a 및 도 3b에서 알 수 있는 바와 같이, sacrificial spacer인 나노 크기 실리카의 사용에 의해 탄소나노튜브 사이의 거리는 최소 수십 나노미터에서 최대 수백 나노미터로서, 비교예(도 4a 및 도 4b)에 비해 크게 증가함을 확인할 수 있다.
- <86> 하기 [표 1]은 상기 실시예 및 비교예에 따른 폴리피롤이 코팅된 탄소나노튜브 박막에서의 탄소나노튜브(CNT)와 나노 크기 실리카(silica)의 무게비, 박막의 두께 및 밀도를 나타낸 것이다.

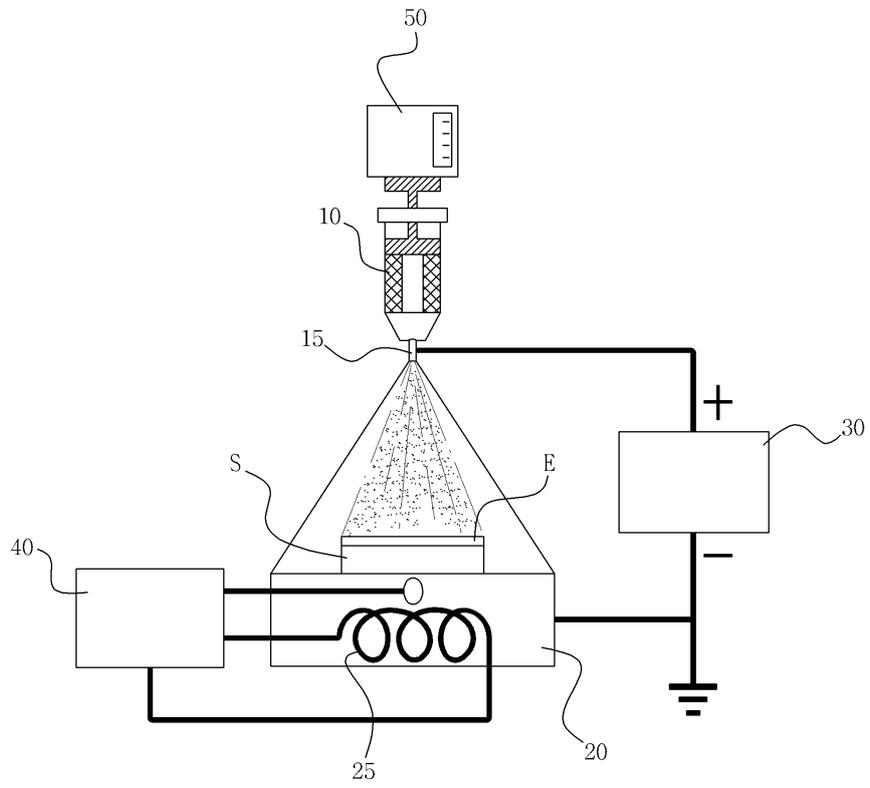
표 1

	비교예	실시예	
	CNT:silica = 1:0 (without silica)	CNT:silica = 1:10	CNT:silica = 1:20
Thickness (μm)	1.89	8	15
Density (g/cc)	0.354	0.082	0.040

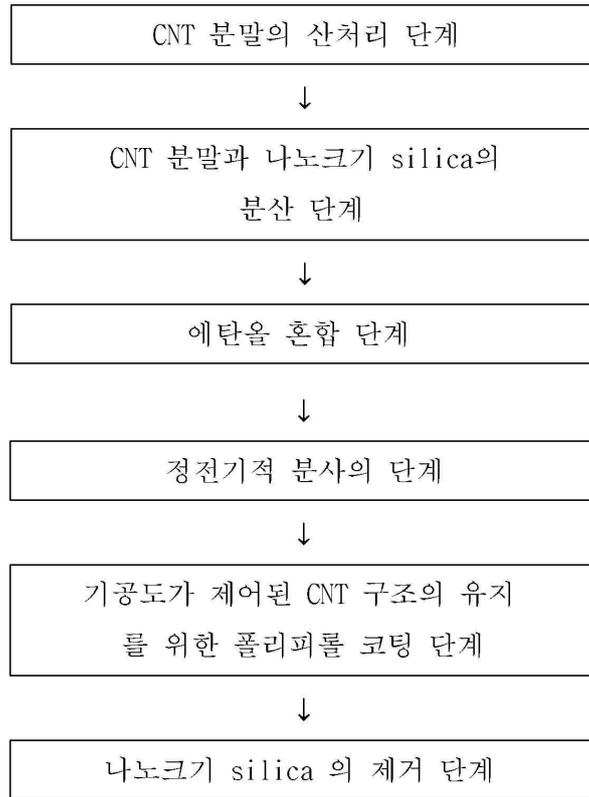
- <88> 상기 결과로부터, 박막의 두께는 나노 크기의 실리카의 양에 비례하나, 밀도는 감소하고 있음을 알 수 있다. 이와 같이, 밀도가 감소한 이유는 탄소나노튜브 사이의 거리, 즉 기공의 크기가 증가하였기 때문이다. 이를 통해, 실리카의 양의 조절에 의해 기공의 크기를 조절할 수 있음을 알 수 있다.
- <89> 한편, 도 5, 도 6a 및 도 6b는, 상기와 같이 제조한 탄소나노튜브/폴리피롤 복합 박막의 전기화학적 특성을 알아보기 위하여, 기공의 크기가 제어된 탄소나노튜브/폴리피롤 복합 박막 전극의 사이클릭 볼타미트리 (cyclic voltammetry) 특성을 관찰한 그래프이다.
- <90> 도 5는 탄소나노튜브/폴리피롤 박막 전극 제조 시 실리카를 사용하지 않은 경우(비교예)로서, 10mV/s의 느린 주사속도에서 폭이 넓은 redox peak, 즉 각형성을 가지는 전형적인 슈퍼커패시터 거동을 보여주고 있음을 알 수 있다. 그러나 주사속도가 500mV/s으로 증가함에 따라 개형이 각형성이 사라지고 있다. 이는 도 4a 및 도 4b에서 볼 수 있듯이, 실리카를 사용하지 않고 제조한 탄소나노튜브/폴리피롤 복합 박막 전극의 경우 탄소나노튜브 사이 기공이 폴리피롤 코팅에 의하여 막혀서 3차원 다공성 구조를 유지하지 못하고 있기 때문에 빠른 주사속도에서 전해질과 폴리피롤 계면에서 이온의 이동이 어려우므로 고율특성이 저하되고 있음을 보여준다.
- <91> 도 6a와 도 6b는 탄소나노튜브/폴리피롤 복합 박막 전극 제조 시, 본 발명의 실시예에 따라서 탄소나노튜브와 나노크기 silica의 무게비를 각각 1 : 10(도 6a), 1 : 20(도 6b)으로 조절한 박막의 사이클릭 볼타미트리 그래프이다.
- <92> 도 6a 및 도 6b에서 알 수 있는 바와 같이, 10mV/s의 느린 주사속도에서 폭이 넓은 redox peak, 즉 각형성을 가지는 전형적인 슈퍼커패시터 거동을 보여주고 있으며, 주사속도를 500mV/s으로 증가시켜도 그래프가 각형성을 유지하고 있음을 확인할 수 있다. 이는 도 3a와 도 3b에서 볼 수 있듯이 탄소나노튜브 상에 다량의 폴리피롤이 코팅되어있음에도 불구하고 탄소나노튜브/폴리피롤 복합 박막은 3차원 다공성 구조를 유지하고 있기 때문에 전해질과 폴리피롤 사이의 계면에서 이온의 이동이 쉬우므로, 우수한 고율 특성을 보인다.

도면

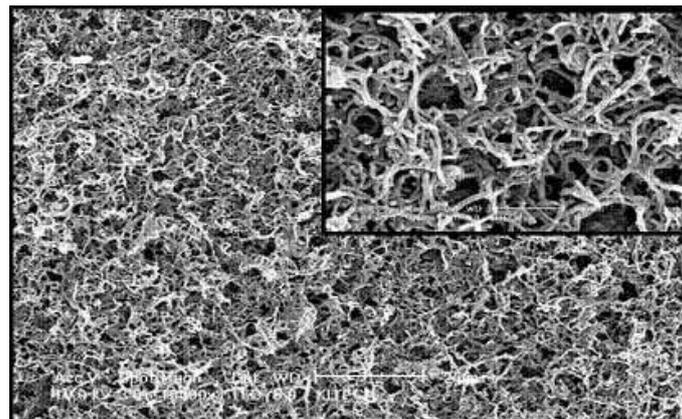
도면1



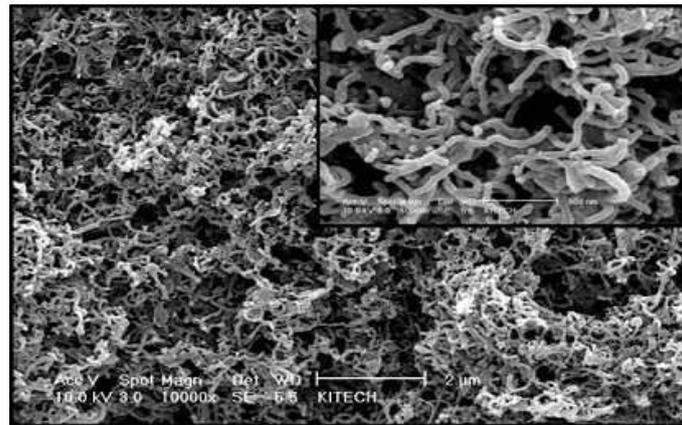
도면2



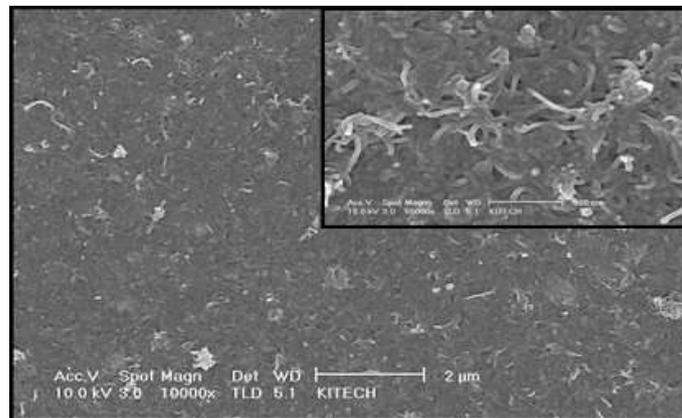
도면3a



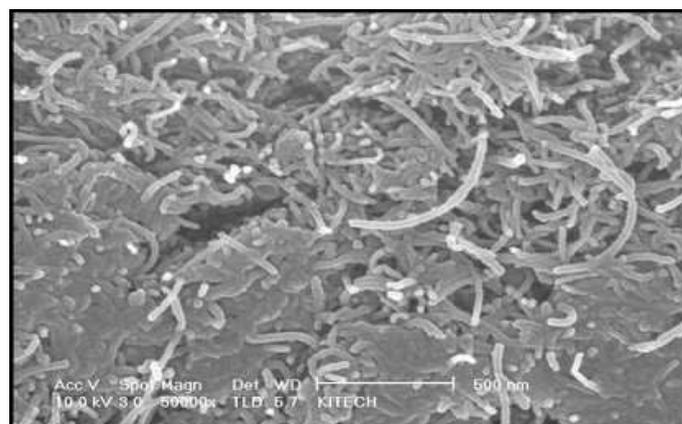
도면3b



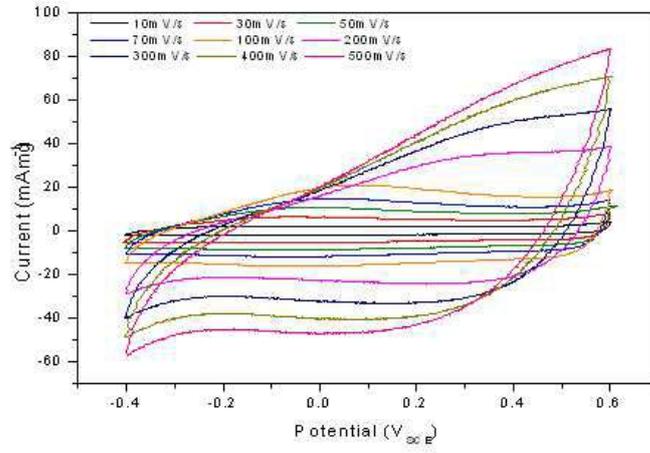
도면4a



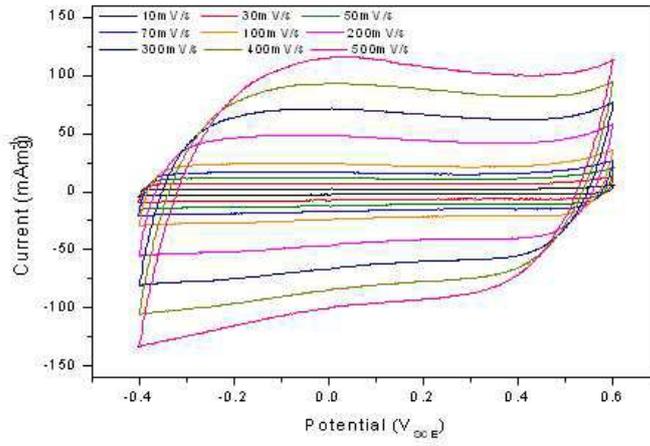
도면4b



도면5



도면6a



도면6b

