



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년09월25일
(11) 등록번호 10-1781734
(24) 등록일자 2017년09월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/26 (2013.01) C01B 31/02 (2006.01)
H01G 11/34 (2013.01) H01G 11/86 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/26 (2013.01)
C01B 32/158 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2016-0025921
(22) 출원일자 2016년03월03일
심사청구일자 2016년03월03일
(65) 공개번호 10-2017-0103309
(43) 공개일자 2017년09월13일
(56) 선행기술조사문헌
KR101502080 B1*
KR1020140142415 A*
B.C. Yu et al., 'Stretchable Supercapacitors Based on Buckled Single-Walled Carbon Nanotube Macrofilms,' Advanced Materials 2009, vol. 21, pp.4793-4797(2009.)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한양대학교 산학협력단
서울특별시 성동구 왕십리로 222(행당동, 한양대학교내)
(72) 발명자
김선정
서울특별시 서초구 사임당로 130 8동 208호(서초동, 신동아아파트)
최창순
서울특별시 성동구 왕십리로 222 한양대학교 산학기술관 315호(사근동)
김강민
서울특별시 성동구 왕십리로 222 한양대학교 제2학생생활관 701호(사근동)
(74) 대리인
박상열, 정은열

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 황승희

(54) 발명의 명칭 버클구조를 갖는 섬유형 전극, 이의 제조방법 및 이를 이용한 슈퍼커패시터

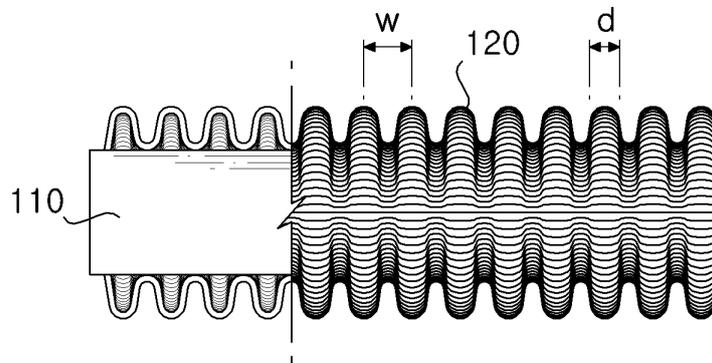
(57) 요약

본 발명은 섬유형 전극에 관한 것으로서, 탄성섬유 표면에 탄소나노튜브 시트를 코팅한 후, 버클구조를 갖도록 제조함으로써, 섬유 형태를 유지할 수 있어 매우 가볍고, 작으며, 자유로운 변형에도 우수한 전도성을 유지할 수 있다.

또한, 본 발명에 따른 섬유형 전극은 휘거나, 인장하는 등의 다양한 변형뿐만 아니라, 직물형태로 제작이 가능할 정도의 고신축성을 보유하고 있기 때문에, 이식형 의료기기, 마이크로 전자기기를 비롯한, 구글 글래스, 스마트 워치, 웨어러블 컴퓨터 및 스마트 의류 등과 같은 유연성이 요구되는 전자기기에 유용하게 적용될 수 있다.

또한, 상기 섬유형 전극을 이용한 슈퍼커패시터는 유연성을 갖는 재료들로 이루어져 있기 때문에, 외부로부터 가해지는 장력 또는 압력과 같은 힘에 쉽게 파손되지 않고, 가변성이 좋아, 다양한 활용분야에 적용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/34 (2013.01)
H01G 11/36 (2013.01)
H01G 11/40 (2013.01)
H01G 11/86 (2013.01)
Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015032342
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 (재)한국연구재단
 연구사업명 이공분야 기초연구사업 / 리더연구자지원사업 / 창의적연구지원사업
 연구과제명 자가에너지구동연구단
 기여율 1/1
 주관기관 한양대학교 산학협력단
 연구기간 2015.03.01 ~ 2016.02.28
 공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

탄성섬유; 및

상기 탄성섬유의 표면에 코팅된, 적어도 하나의 층을 갖는 탄소나노튜브 시트;를 포함하고,

상기 탄소나노튜브 시트는 버클구조를 갖고,

상기 탄소나노튜브 시트는, 상기 탄성섬유의 길이 방향으로 나란히 연장하는 복수의 탄소나노튜브를 포함하는 것을 특징으로 하는 섬유형 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브 시트의 정렬 방향은 상기 탄성섬유의 길이방향과 평행하도록 권선되어, 상기 탄성섬유 표면을 코팅하는 것을 특징으로 하는 섬유형 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 버클구조는 패턴 간격(d)이 1 내지 5 μm 이고, 패턴 폭(w)이 1 내지 5 μm 인 과형 형태인 것을 특징으로 하는 섬유형 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 섬유형 전극은 상기 탄소나노튜브 시트 표면에 전극 활물질을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 섬유형 전극.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 전극 활물질은 Si, Sn, Li, Al, Ag, Bi, In, Ge, Pb, Pt, Ti, Zn, Mg, Mn, Cd, Ce, Cu, Co, Ni 및 Fe로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 금속(Me)을 포함하는 산화물(MeO_x)이거나, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 폴리아닐린 및 폴리피롤, 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 전도성 고분자인 것을 특징으로 하는 섬유형 전극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 섬유형 전극은 탄성 변형률이 100 내지 500 %인 것을 특징으로 하는 섬유형 전극.

청구항 7

I) 탄소나노튜브 시트를 제조하는 단계;

II) 탄성섬유를 길이방향으로 인장하여, 상기 탄성섬유의 양 말단을 고정하는 단계;

III) 상기 양 말단이 고정된 탄성섬유의 길이방향과 상기 탄소나노튜브 시트의 정렬방향이 평행하도록 상기 탄소나노튜브 시트를 권선하여, 상기 탄소나노튜브 시트가 코팅된 탄성섬유를 제조하는 단계; 및

IV) 상기 탄소나노튜브 시트가 코팅된 탄성섬유의 고정된 양 말단을 해제하여, 상기 탄소나노튜브 시트에 버클

구조를 갖도록 하는 단계;를 포함하되,

상기 탄소나노튜브 시트는, 상기 탄성섬유의 길이 방향으로 나란히 연장하는 복수의 탄소나노튜브를 포함하는 섬유형 전극의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 III) 단계에서, 상기 탄소나노튜브 시트가 코팅된 탄성섬유의 저항이 0.5 내지 2 kΩ/cm가 되도록, 상기 탄성섬유에 코팅되는 탄소나노튜브 시트의 층 수를 제어하는 것을 특징으로 하는 섬유형 전극의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 III) 단계 이후에, 상기 탄소나노튜브 시트가 코팅된 탄성섬유에 물리적 압착을 가해주는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 섬유형 전극의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 버클구조는 패턴 간격(d)이 1 내지 5 μm이고, 패턴 폭(w)이 1 내지 5 μm인 파형 형태인 것을 특징으로 하는 섬유형 전극의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 섬유형 전극의 표면에 전극활물질을 전기화학적으로 증착하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 섬유형 전극의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제6항 중에서 선택되는 어느 한 항에 따른 적어도 하나 이상의 섬유형 전극을 포함하는 슈퍼커패시터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 섬유형 전극에 관한 것으로, 보다 상세하게는 휘거나, 인장시키는 등의 다양한 변형에도 우수한 전기 전도성을 유지하는 버클구조를 갖는 섬유형 전극, 이의 제조방법 및 이를 이용한 슈퍼커패시터에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 커패시터는 전기를 저장하는 장치로, 이들 중 대표적으로 알려진 슈퍼커패시터(super capacitor)는 기존의 정전 커패시터에 비해 비정전용량(specific capacitance)이 수천배까지 향상되어, 기존의 전지에 비하여 높은 전력밀도와 빠른 충·방전률, 환경 친화성, 긴 수명, 충전/방전 사이클당 적은 비용 등의 장점을 가지고 있어, 차세대 에너지 저장 물질로 각광을 받고 있다.

[0003] 최근, 유연 디스플레이, 스마트 수술도구, 스마트 의류, 유연탄성 고분자 액추에이터, 구글 글래스, 스마트 워치, 웨어러블 컴퓨터, 이식형 의료기기 및 마이크로 전자기기와 같은 다양한 분야에 활용하기 위하여, 기존 전자기기의 기능이 보다 진보함에 따라 유연성을 지닌 전자기기의 개발도 활발하게 이루어지고 있다.

[0004] 이에 따라, 기기의 원활한 개발 및 사용을 위해서는 상기 전자기기의 에너지원으로 사용되는 커패시터들도 상기 전자기기의 변형에 따라 함께 변형될 수 있는 가변성이 요구되고 있다.

[0005] 그러나, 일반적으로 슈퍼커패시터는 딱딱한 금속 막 위에 탄소 등의 전극 사이에 액체 전해질을 삼입하여 만들어지기 때문에 유연성이 현저히 낮아, 상술한 전자기기에 적용하는데 어려움이 있다.

[0006] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해, 가변성을 갖는 실험체의 커패시터가 개발되었다. 이는 나노섬유 표면에 나노 와이어가 씨앗성장을 통해 성장되어 형성된 음극과 양극 및 전해질을 포함하는 슈퍼커패시터에 관한 것으로, 유연성과 내구성을 겸비하고 높은 비정전용량을 갖는다는 장점이 있으나, 여전히 길이방향으로 인장되거나, 휘어지거나, 비틀리는 등의 다양한 변형에 의해 성능이 저하되기 때문에, 활용범위가 제한적이다(특허 문헌 1.).

[0007] 이에, 종래 기술의 문제점을 해결함과 동시에, 휘거나, 인장되는 등의 다양한 변형에도 우수한 전지 성능을 유지할 수 있는 새로운 구조의 섬유형 전극을 개발하는 것이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1. 대한민국 공개특허 제10-2011-0107196호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 가변성이 우수하고, 다양한 형태로 변형되어도 성능이 유지되는 버클구조를 갖는 섬유형 전극, 이의 제조방법 및 이를 이용한 슈퍼커패시터를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 상기 목적을 이루기 위하여, 탄성섬유; 및 상기 탄성섬유의 표면에 코팅된, 적어도 하나의 층을 갖는 탄소나노튜브 시트;를 포함하고, 상기 탄소나노튜브 시트는 버클구조를 갖는 것을 특징으로 하는 섬유형 전극을 제공한다.

[0011] 상기 탄소나노튜브 시트의 정렬 방향은 상기 탄성섬유의 길이방향과 평행하도록 권선되어, 상기 탄성섬유 표면을 코팅하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 버클구조는 패턴 간격(d)이 1 내지 5 μm 이고, 패턴 폭(w)이 1 내지 5 μm 인 파형 형태인 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 섬유형 전극은 상기 탄소나노튜브 시트 표면에 전극 활물질을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 상기 전극 활물질은 Si, Sn, Li, Al, Ag, Bi, In, Ge, Pb, Pt, Ti, Zn, Mg, Mn, Cd, Ce, Cu, Co, Ni 및 Fe로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 금속(Me)을 포함하는 산화물(MeO_x)이거나, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 폴리아닐린 및 폴리피롤로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 전도성 고분자인 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 섬유형 전극은 탄성 변형률이 100 내지 500 %인 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명은 상기 다른 목적을 이루기 위하여,

[0017] I) 탄소나노튜브 시트를 제조하는 단계;

[0018] II) 탄성섬유를 길이방향으로 100 내지 700% 인장하여, 상기 탄성섬유의 양 말단을 고정하는 단계;

[0019] III) 상기 양 말단이 고정된 탄성섬유의 길이방향과 상기 탄소나노튜브 시트의 정렬방향이 평행하도록 상기 탄소나노튜브 시트를 권선하여, 상기 탄소나노튜브 시트가 코팅된 탄성섬유를 제조하는 단계;

[0020] IV) 상기 탄소나노튜브 시트가 코팅된 탄성섬유의 고정된 양 말단을 해제하여, 상기 탄소나노튜브 시트에 버클구조를 갖도록 하는 단계를 포함하는 섬유형 전극의 제조방법을 제공한다.

[0021] 상기 III) 단계에서, 상기 탄소나노튜브 시트가 코팅된 탄성섬유의 저항이 0.5 내지 2 $\text{k}\Omega/\text{cm}$ 가 되도록, 상기 탄성섬유에 코팅되는 탄소나노튜브 시트의 층 수를 제어하는 것을 특징으로 한다.

[0022] 상기 III) 단계 이후에, 상기 탄소나노튜브 시트가 코팅된 탄성섬유에 물리적 압착을 가해주는 단계;를 더 포함

하는 것을 특징으로 한다.

- [0023] 상기 버클구조는 패턴 간격(d)이 1 내지 5 μm 이고, 패턴 폭(w)이 1 내지 5 μm 인 과형 형태인 것을 특징으로 한다.
- [0024] 상기 섬유형 전극의 표면에 전극활물질을 전기화학적으로 증착하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 본 발명은 상기 또 다른 목적을 이루기 위하여, 상기 적어도 하나 이상의 섬유형 전극을 포함하는 슈퍼커패시터를 제공한다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 따른 섬유형 전극은 탄성섬유 표면에 탄소나노튜브 시트를 코팅한 후, 버클구조를 갖도록 제조함으로써, 섬유 형태를 유지할 수 있어 매우 가볍고, 작으며, 자유로운 변형에도 우수한 전도성을 유지할 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명에 따른 섬유형 전극은 휘거나, 인장하는 등의 다양한 변형뿐만 아니라, 직물형태로 제작이 가능할 정도의 고신축성을 보유하고 있기 때문에, 이식형 의료기기, 마이크로 전자기기를 비롯한, 구글 글래스, 스마트 워치, 웨어러블 컴퓨터 및 스마트 의류 등과 같은 유연성이 요구되는 전자기기에 유용하게 적용될 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 섬유형 전극을 이용한 슈퍼커패시터는 유연성을 갖는 재료들로 이루어져 있기 때문에, 외부로부터 가해지는 장력 또는 압력과 같은 힘에 쉽게 파손되지 않고, 가변성이 좋아, 다양한 활용분야에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명에 따른 섬유형 전극의 일 측면도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 섬유형 전극의 제조과정을 나타낸 개략도이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 슈퍼커패시터의 일 측면도이다.
- 도 4는 실시예 1로부터 제조된 섬유형 전극을 인장하기 전(a)과 길이방향으로 300% 인장하고 난 후(b)의 전기전도도를 측정하여 나타낸 사진이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 섬유형 전극의 표면상태를 확인하기 위하여, 실시예 1로부터 제조된 섬유형 전극의 표면을 촬영한 SEM 이미지이다.
- 도 6은 인장하지 않은 실시예 1 및 실시예 2로부터 제조된 섬유형 전극과 길이방향으로 300% 인장한 실시예 2의 섬유형 전극의 순환전압전류 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.
- [0031] 기존의 슈퍼커패시터는 단단하고, 무거우며, 기계적 자유도 즉, 가변성이 없어 활용분야가 한정적이라는 문제가 있었다.
- [0032] 이러한 문제점을 해결하기 위해, 섬유형태의 전극을 이용한 슈퍼커패시터를 개발하여 기계적 자유도를 향상시켰으나, 유연성을 갖는 전자기기에 적용되기에는 여전히 가변성이 낮았고, 변형시 전기전도성과 같은 전극 성능들이 저하되는 문제를 가져왔다. 결국, 이러한 문제점들로 인해 원하는 슈퍼커패시터의 성능을 구현하기가 어려웠다.
- [0033] 하지만, 본 발명에 따른 섬유형 전극은 버클구조를 갖도록 탄소나노튜브 시트를 탄성섬유 표면에 코팅함으로써, 길이방향으로 인장되거나, 휘거나하는 다양한 변형이 발생하더라도 상기 탄소나노튜브 시트가 상기 섬유형 전극과 동일한 방향으로 변형할 수 있기 때문에, 전기적 연결의 파손없이 전기전도성을 일정하게 유지할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 측면은 탄성섬유 및 상기 탄성섬유의 표면에 코팅된, 적어도 하나의 층을 갖는 탄소나노튜브 시트를 포함하고, 상기 탄소나노튜브 시트는 버클구조를 갖는 것을 특징으로 하는 섬유형 전극에 관한 것으로, 이에 대한 구조를 도 1에 나타내었다.
- [0035] 도 1에 나타난 바와 같이, 상기 섬유형 전극(100)은 탄성섬유(110)의 표면에 적어도 하나의 층을 갖는 탄소나노튜브 시트(120)가 코팅되어 있고, 상기 탄소나노튜브 시트(120)는 버클구조를 갖는 것을 특징으로 한다.

- [0036] 상기 탄성섬유(110)는 탄성을 갖는 고분자 섬유이면 이에 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 폴리에탄계 섬유, 폴리올레핀계 섬유, 폴리에스테르계 섬유, 폴리이미드계 섬유, 천연 고무계 섬유, 합성 고무계 섬유 및 천연고무와 합성고무의 복합고무계로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 것일 수 있고, 바람직하게는 저렴하고, 탄성과 내구성이 모두 우수한 폴리에탄, 나일론 및 실리콘 고무로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 것일 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 탄소나노튜브 시트(120)와 반데르발스힘에 의해 가장 강하게 밀착되는 실리콘 고무를 사용할 수 있다.
- [0037] 상기 탄성섬유(110)는 단섬유이거나, 하나 이상이 포함된 다섬유일 수 있다.
- [0038] 상기 탄성섬유(110)의 직경은 1 내지 1000 μm 일 수 있는데, 상기 탄성섬유(110)의 직경이 1 μm 미만이면 제조하기가 어렵고, 1000 μm 를 초과하게 되면 본 발명의 섬유형 전극(100)의 두께가 두꺼워지게 되므로, 이를 다양한 전자기기에 활용하는데 제약이 발생하게 된다.
- [0039] 상기 탄소나노튜브 시트(120)는 상기 탄성섬유(110)의 축 방향(또는 길이방향)과 평행하도록 권선되어, 상기 탄성섬유(110) 표면을 코팅하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 탄성섬유(110)를 하나의 축으로 하고, 상기 축의 방향(또는 길이방향)을 기준으로 평행되도록 상기 탄소나노튜브 시트(120)를 권선하여 코팅할 수 있다.
- [0040] 이때, 상기 탄소나노튜브 시트(120)가 상기 탄성섬유(110)의 표면을 조금이라도 기울어진 나선형으로 권선할 경우, 버클구조를 형성하기가 어렵고, 상기 탄소나노튜브 시트(120)를 구성하는 탄소나노튜브 간의 거리가 멀어지기 때문에, 전자의 이동거리가 길어지므로, 저항이 커지게 된다.
- [0041] 상기 탄소나노튜브 시트(120)는 우수한 전기전도성을 갖도록 하기 위해서, 적어도 하나 이상의 탄소나노튜브들이 실과 같이 서로 연결되어 형성된 것으로, 단일방향으로 일축 정렬되어 형성된 것이 바람직하다.
- [0042] 이러한 상기 탄소나노튜브 시트(120)는 화학기상증착법(CVD)에 의해 수직성장하여 형성된 탄소나노튜브 층으로부터 당김방법으로 제조된 것일 수 있다.
- [0043] 따라서, 상기 탄소나노튜브 시트(120)는 탄소나노튜브 층으로부터 원하는 길이로 형성될 수 있으므로, 용도에 따른 섬유형 전극의 길이에 맞춰 제조할 수 있기 때문에 본 발명에 따른 섬유형 전극은 활용분야가 더욱 다양해지는 장점이 있다.
- [0044] 또한, 탄소나노튜브 층으로부터 잡아당기는 방향으로 연속적으로 탄소나노튜브가 결합되어 형성되기 때문에, 별도의 어레이(array) 작업을 수행할 필요가 없다는 장점이 있다.
- [0045] 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브 또는 다중벽 탄소나노튜브가 모두 적용될 수 있으나, 다중벽 탄소나노튜브가 선택되는 것이 바람직하다.
- [0046] 상기 탄소나노튜브 시트(120)는 0.5 내지 2 kW/cm의 저항을 갖도록 제조되는 것이 바람직하는데, 이는 상기 탄성섬유(110)의 표면에 권선되는 탄소나노튜브 시트(120)의 층 수에 따라 조절될 수 있다.
- [0047] 따라서, 상기 탄소나노튜브 시트(120)는 적어도 하나의 층으로 이루어진 것이면 이에 제한되지 않으나, 30 내지 60 층으로 이루어질 경우, 상기 탄소나노튜브들의 전기적 연결이 치밀해지고, 나노 스케일의 매우 얇은 두께이면서, 핸들링 하기에 충분히 우수한 기계적 강도를 가지기 때문에 바람직하다. 상기 탄소나노튜브 시트(120)가 30 층 미만이면 기계적 강도가 약해, 버클구조를 형성하기 위한 제조과정을 견디지 못하고, 저항이 2 kW/cm를 초과하게 되어 전기전도성이 저하되는 문제가 발생할 수 있고, 60 층을 초과하게 되면 상기 탄소나노튜브 시트(120)의 두께가 너무 두꺼워질 뿐만 아니라, 상기 탄성섬유(110)와 상기 탄소나노튜브 시트(120) 간의 접착성이 낮아져 본 발명의 섬유형 전극(100)의 지속적인 변형에 대해 탄소나노튜브 시트(120)가 가역적으로 변형되지 못하고, 상기 탄성섬유(110)와 분리되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 탄소나노튜브 시트(120)에 버클구조를 형성하기 위해서, 길이방향으로 100 내지 700 % 인장된 상기 탄성섬유(110)의 표면에 상기 탄소나노튜브 시트(120)를 코팅한 다음, 상기 탄성섬유(110)에 인장을 해제하면 인장하기 전 원래 길이로 회복되고, 상기 탄성섬유(110) 표면에 코팅된 탄소나노튜브 시트(120)는 수축이 일어나게 되고, 이에 따른 압축 스트레스로 인해 버클구조를 야기하게 된다.
- [0049] 상술한 바와 같이, 상기 탄소나노튜브 시트(120)의 버클구조는 자발 형성되기 때문에 제작이 매우 용이하다. 특히, 본 발명에서 상기 버클구조를 유도하기 위해서, 주형을 이용하거나, 고온에서의 열을 이용하지 않고, 탄성 섬유의 인장을 이용하여 형성하기 때문에, 제작이 쉽고, 제조하는데 요구되는 시간이 현저히 절감됨을 내포한다. 이러한, 제조시간은 섬유형 전극의 비용가격에 중요하게 기여하기 때문에, 원가를 절감하기 위해서는

제조 시간을 절감하는 것이 유리하다.

- [0050] 여기서, 본 발명에서의 버클(buckle) 구조는 섬유 길이방향으로 압력이 가해질 때, 어느 한계에서 갑자기 가로방향으로 휘는 현상을 이용하여 유도된, 양각 부분과 음각 부분으로 된 임의의 패턴구조를 지칭한다.
- [0051] 상기 버클구조는 규칙적이거나 비규칙적인 주름 구조를 가질 수 있는데, 규칙적인 주름 구조가 비규칙적인 주름 구조보다, 반복되는 인장 변화에도 저항변화가 최소화되기 때문에, 규칙적인 주름 구조를 갖도록 하는 것이 바람직하다.
- [0052] 상기 버클구조가 규칙적인 주름 구조일 때, 이는 균일한 패턴 간격(d)과 폭(w)을 갖는 파형 형태의 패턴일 수 있다. 이러한 구조를 도 1에 보다 자세하게 나타내었다.
- [0053] 특히, 상기 버클구조가 규칙적인 파형 형태의 패턴인 경우, 상기 버클구조의 패턴 간격(d)은 1 내지 5 μm 이고, 패턴 폭(w)은 1 내지 5 μm 일 수 있다. 상기 버클구조의 패턴 간격(d)이 1 μm 미만이면, 상기 버클구조가 너무 치밀해져 내부저항이 오히려 증가되는 문제가 발생할 수 있고, 상기 섬유형 전극의 단위 길이당 외력이 작용하여 변형될 때, 전도성 변화가 커질 수 있다. 상기 패턴 간격(d)이 5 μm 를 초과하게 되면, 섬유성 전극의 신축성이 부족하여 상기 목적을 달성할 수 없다.
- [0054] 상기 버클구조의 패턴 폭(w)이 1 μm 미만이면, 이를 이용한 섬유형 전극의 신축성이 부족하여 상기 목적을 달성할 수 없고, 상기 패턴 폭(w)이 5 μm 를 초과하게 되면, 외부에서 가해지는 힘에 의해 버클구조가 쉽게 파손되어 전도성을 잃어버릴 수 있다.
- [0055] 일반적으로, 상기 섬유형 전극(100)은 밀거나(pushing), 접히거나(bending), 비틀거나(twisting), 휘거나, 길이 방향으로인장되는(stretching) 등의 다양한 변형이 가해져도 일정한 저항을 유지하며 안정적인 성능을 제공한다. 장점이 있다.
- [0056] 예컨대, 상기 섬유형 전극(100)에 길이방향(또는 축방향)으로 인장력이 작용할 경우, 상기 섬유형 전극(100)의 탄소나노튜브 시트(120)에 스트레스(stress)가 가해지게 되어 전기적 연결이 파손될 가능성이 크다. 그러나, 상기 탄성섬유(110) 표면에 상기 탄소나노튜브 시트(120)가 코팅되고, 버클구조를 가지도록 제조됨으로써, 상기 섬유형 전극(100)의 변형에 따라 버클구조가 가역적으로 인장 또는 수축하게 됨으로써, 상기 스트레스를 완화하므로, 전기적 연결의 파손 또는 손실없이 일정한 저항을 유지할 수 있다.
- [0057] 또한, 상기 섬유형 전극(100)은 전기저장 특성을 향상시키기 위하여, 상기 탄소나노튜브 시트(120) 표면에 전극 활물질(미도시)을 더 포함할 수 있는데, 상기 전극 활물질은 Si, Sn, Li, Al, Ag, Bi, In, Ge, Pb, Pt, Ti, Zn, Mg, Mn, Cd, Ce, Cu, Co, Ni 및 Fe로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 금속(Me)을 포함하는 산화물(MeOx)이거나, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 폴리아닐린 및 폴리피롤로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 전도성 고분자일 수 있다.
- [0058] 상기 전극 활물질은 상기 섬유형 전극(100)의 상기 탄소나노튜브 시트(120) 기공 내에 충전되기 때문에, 상기 탄소나노튜브 시트와의 접촉면적이 크고, 접촉력이 우수하여 전기저장 성능이 더욱 향상된다.
- [0059] 상술한 구조를 갖는, 상기 섬유형 전극(100)은 탄성 변형률이 100 내지 500 %인 것을 특징으로 하는데, 여기서, 상기 본 발명에 따른 섬유형 전극(100)의 탄성 변형률이 100% 미만이면 가변성이 부족하여 상기 목적을 달성할 수 없고, 탄성 변형률이 500%를 초과하게 되면 상기 본 발명에 따른 섬유형 전극은 잔류신장률이 10% 이하로 회복률이 낮아지고, 표면에 코팅된 탄소나노튜브 시트가 인장 변형이 주어질수록 쉽게 전도성을 잃게 되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0060] 본 발명에서 사용된 ‘탄성 변형률’이라는 용어는 인장시켰다가 다시 이완시킬 경우에 상기 섬유의 길이가 인장력 해제 후, 잔류신장률(residual elongation)이 인장 전 초기 길이를 기준으로 약 10% 이하가 되는 신장율(strain)을 의미한다.
- [0061] 본 발명의 다른 측면은 상기 섬유형 전극의 제조방법에 관한 것으로, 아래 단계를 포함한다.
- [0062] I) 탄소나노튜브 시트를 제조하는 단계,
- [0063] II) 탄성섬유를 길이방향으로 100 내지 700% 인장하여, 상기 탄성섬유의 양 말단을 고정하는 단계,
- [0064] III) 상기 양 말단이 고정된 탄성섬유의 길이방향과 상기 탄소나노튜브 시트의 정렬방향이 평행하도록 상기 탄소나노튜브 시트를 권선하여, 상기 탄소나노튜브 시트가 코팅된 탄성섬유를 제조하는 단계, 및

- [0065] IV) 상기 탄소나노튜브 시트가 코팅된 탄성섬유의 고정된 양 말단을 해제하여, 상기 탄소나노튜브 시트에 버클 구조를 갖도록 하는 단계.
- [0066] 상기 섬유형 전극의 제조방법을 아래에서 보다 구체적으로 설명한다.
- [0067] 우선, I) 탄소나노튜브 시트를 제조한다. 다만, 상기 탄소나노튜브 시트는 우수한 전기 전도성을 갖도록 하기 위해서, 적어도 하나 이상의 탄소나노튜브들이 실과 같이 서로 연결되어 형성된 것으로, 단일방향으로 일축 정렬되어 형성된 것이 바람직하기 때문에, 화학기상증착법(CVD)에 의해 수직성장하여 형성된 탄소나노튜브 층으로부터 당김방법으로 제조되는 것이 좋다.
- [0068] 또한, 탄소나노튜브 층으로부터 잡아당기는 방향으로 연속적으로 탄소나노튜브가 결합되어 형성되기 때문에, 별도의 어레이(array) 작업을 수행할 필요가 없다는 장점이 있다.
- [0069] 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브 또는 다중벽 탄소나노튜브가 모두 적용될 수 있으나, 다중벽 탄소나노튜브가 선택되는 것이 바람직하다.
- [0070] 이후, II) 탄성섬유를 길이방향으로 100 내지 700% 인장하여, 상기 탄성섬유의 양 말단을 고정한다.
- [0071] 상기 탄성섬유는 탄성을 갖는 고분자 섬유이면 이에 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 폴리우레탄계 섬유, 폴리에테르계 섬유, 폴리에스테르계 섬유, 폴리아미드계 섬유, 천연 고무계 섬유, 합성 고무계 섬유 및 천연고무와 합성고무의 복합고무계로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 것일 수 있고, 보다 바람직하게는 저렴하고, 탄성과 내구성이 모두 우수한 폴리우레탄, 나일론 및 실리콘 고무로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 것일 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 탄소나노튜브 시트(120)와 반데르발스힘에 의해 가장 강하게 밀착되는 실리콘 고무를 사용할 수 있다.
- [0072] 상기 탄성섬유는 습식방사 또는 전기방사를 통해 제조된 것일 수 있다.
- [0073] 상기 얻어진 탄성섬유를 100 내지 700% 인장시킨 상태에서 양 말단을 고정시킴으로써, 상기 탄성섬유의 인장상태를 유지시킬 수 있다.
- [0074] 다음으로, III) 상기 양 말단이 고정된 탄성섬유의 길이방향과 상기 탄소나노튜브 시트의 정렬방향이 평행하도록 상기 탄소나노튜브 시트를 권선하여, 상기 탄소나노튜브 시트가 코팅된 탄성섬유를 제조한다. 특히, 이 과정은 도 2를 통해 보다 구체적으로 확인할 수 있다.
- [0075] 도 2를 참고하면, 상기 탄소나노튜브 시트(120)의 정렬방향이 상기 탄성섬유의 길이방향과 평행하도록, 상기 탄성섬유(110)의 표면을 상기 탄소나노튜브 시트(120)로 권선하여, 상기 탄소나노튜브 시트(120)가 코팅된 탄성섬유(130)가 제조되는 것을 구체적으로 설명하자면, 도 2의 첫번째 화살표 다음과 같이 상기 인장되어 양 말단이 고정된 탄성섬유(110)를 하나의 축으로 하고, 상기 축의 방향(즉, 상기 탄성섬유의 길이방향)을 기준으로 평행 되도록 상기 탄소나노튜브 시트(120)가 상기 탄성섬유(110) 표면을 말아 감싸도록(wrapping) 권선되는 것으로, 이를 통해 도 2의 두번째 화살표 다음 구조와 같이, 상기 탄소나노튜브 시트(120)가 코팅된 탄성섬유(130)가 제조된다.
- [0076] 바람직하게 상기 탄소나노튜브 시트(120)는 상기 탄성섬유(110) 축 방향을 기준으로 배열된 바이어스 각도가 0° 인 것을 의미한다.
- [0077] 이때, 상기 바이어스 각도(bias angle)는 상기 탄소나노튜브 시트(120)의 결 방향 구체적으로, 상기 탄소나노튜브 시트(120) 내에 탄소나노튜브의 배열상태를 나타내는 것으로, 상기 탄성섬유(110)의 축 방향을 기준으로 형성되는 탄소나노튜브의 배열된 각도를 말한다.
- [0078] 상술한 바와 같이, 상기 탄소나노튜브 시트(120)가 탄성섬유(110) 표면에 코팅될 경우, 상기 탄소나노튜브 시트(120)를 구성하는 탄소나노튜브들 간의 거리가 가까워지기 때문에, 전기전도성이 현저히 향상되게 된다.
- [0079] 그러나, 상기 탄소나노튜브 시트(120)가 상기 탄성섬유(110) 축방향을 기준으로 조금이라도 기울어진 나선형으로 권선되게 되면, 상기 탄소나노튜브 시트(120)의 버클구조가 형성되기 어렵고, 전자의 이동거리가 증가하게 되어 저항이 증가하는 문제가 발생한다.
- [0080] 또한, 상기 III) 단계는, 상기 탄소나노튜브 시트가 코팅된 탄성섬유의 저항이 0.5 내지 2 kΩ/cm가 되도록, 상기 탄성섬유에 코팅되는 탄소나노튜브 시트의 층 수를 제어할 수 있다.
- [0081] 구체적으로, 상기 탄소나노튜브 시트는 적어도 하나의 층으로 이루어진 것이면 특별히 제한되지 않으나, 상기

탄소나노튜브 시트의 층 수에 따라, 탄소나노튜브 시트의 저항이 조절되기 때문에, 상기 저항 범위를 갖도록 하기 위해서는 상기 탄소나노튜브 시트를 30 내지 60 층으로 제조하는 것이 바람직하다.

- [0082] 상기 탄소나노튜브 시트의 층 수를 제어하기 위해서는, 상기 탄성섬유에 탄소나노튜브 시트를 권선하는 III) 단계를, 상기 탄소나노튜브가 원하는 층 수로 형성 될 때까지 반복적으로 수행할 수 있다.
- [0083] 상기 탄소나노튜브 시트가 30 층 미만이면 기계적 강도가 약해, 버클구조를 형성하기 위한 제조과정을 건너지 못하고, 저항이 높아 전기전도성이 낮다는 문제가 발생할 수 있고, 60 층을 초과하게 되면 상기 탄소나노튜브 시트의 두께가 너무 두꺼워질 뿐만 아니라, 상기 탄성섬유와 상기 탄소나노튜브 시트 간의 접촉성이 낮아져 본 발명의 섬유형 전극의 지속적인 변형에 대해 탄소나노튜브 시트가 가역적으로 변형되지 못하고, 상기 탄성섬유와 분리되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0084] 이후, IV) 상기 탄소나노튜브 시트가 코팅된 탄성섬유의 고정된 양 말단을 해제하여, 상기 탄소나노튜브 시트에 버클구조를 갖도록 할 수 있다. 즉, 상기 탄성섬유의 표면에 탄소나노튜브 시트가 권선된 이후에는 인장된 탄성섬유에 주어진 외력을 제거하여 원래의 형태로 복원되도록 할 수 있다.
- [0085] 다시 말해, 길이방향으로 100 내지 700 % 인장된 상기 탄성섬유의 표면에 상기 탄소나노튜브 시트를 코팅한 다음, 상기 탄성섬유에 인장을 해제하면 인장하기 전 원래 길이로 회복되려 하고, 이에 따라 상기 탄성섬유 표면에 코팅된 탄소나노튜브 시트는 수축이 일어나게 되므로, 이러한 압축 스트레스(수축 스트레스)로 인해 버클구조를 야기하게 된다. 실시예에서 후술하겠지만, 상기 탄성섬유에 인장을 해제하면 인장하기 전 원래 길이로 완전히 회복되거나, 상기 탄소나노튜브 시트의 물리적인 힘 때문에 원래 길이로 회복되지 못하고 인장하기 전의 길이를 기준으로 1 내지 2 배 인장된 길이로 회복될 수 있다. 아울러 상기 탄성섬유에 인장을 해제하고 난 후, 회복된 탄성섬유의 길이 즉, 표면에 버클구조를 갖는 탄소나노튜브 시트가 형성된 탄성섬유(섬유형 전극)의 길이가 상기 제조방법을 통해 제조된 본 발명의 섬유형 전극의 초기길이이다.
- [0086] 이렇게 얻어진 섬유형 전극은 탄성섬유의 표면에 탄소나노튜브 시트를 코팅한 다음 인장력을 제거하여 버클구조를 자발적으로 형성하도록 하므로, 제작시간을 현저히 절감할 수 있다. 또한, 상기 탄소나노튜브 시트의 버클구조로 인해, 섬유형 전극의 변형에 따른 저항 변화를 최소화시킬 수 있다.
- [0087] 상술한 바와 같이, 상기 탄소나노튜브 시트의 버클구조는 자발 형성되기 때문에 제작이 매우 용이하다. 특히, 본 발명에서 상기 버클구조를 유도하기 위해서, 주형을 이용하거나, 고온에서의 열을 이용하지 않고, 탄성섬유의 인장을 이용하여 형성하기 때문에, 제작이 쉽고, 제조하는데 요구되는 시간이 현저히 절감됨을 내포한다. 이러한, 제조시간은 섬유형 전극의 비용가격에 중요하게 기여하기 때문에, 원가를 절감하기 위해서는 제조 시간을 절감하는 것이 유리하다.
- [0088] 여기서, 본 발명에서의 버클(buckle) 구조는 섬유의 길이방향으로 압력이 가해질 때, 어느 한계에서 갑자기 가로방향으로 휘는 현상을 이용하여 유도된, 양각 부분과 음각 부분으로 된 임의의 패턴구조를 지칭한다.
- [0089] 상기 버클구조는 규칙적이거나 비규칙적인 주름 구조를 가질 수 있는데, 규칙적인 주름 구조가 비규칙적인 주름 구조보다, 반복되는 인장 변화에도 저항변화가 최소화되기 때문에, 규칙적인 주름 구조를 갖도록 하는 것이 바람직하다.
- [0090] 상기 버클구조가 규칙적인 주름 구조일 때, 이는 균일한 패턴 간격(d)과 폭(w)을 갖는 파형 형태의 패턴일 수 있다.
- [0091] 특히, 상기 버클구조가 규칙적인 파형 형태의 패턴인 경우, 상기 버클구조의 패턴 간격(d)은 1 내지 5 μm 이고, 패턴 폭(w)은 1 내지 5 μm 일 수 있다. 상기 버클구조의 패턴 간격(d)이 1 μm 미만이면, 상기 버클구조가 너무 치밀해져 내부저항이 오히려 증가되는 문제가 발생할 수 있고, 상기 섬유형 전극의 단위 길이당 외력이 작용하여 변형될 때, 전도성 변화가 커질 수 있다. 상기 패턴 간격(d)이 5 μm 를 초과하게 되면, 섬유성 전극의 신축성이 부족하여 상기 목적을 달성할 수 없다.
- [0092] 상기 버클구조의 패턴 폭(w)이 1 μm 미만이면, 이를 이용한 섬유형 전극의 신축성이 부족하여 상기 목적을 달성할 수 없고, 상기 패턴 폭(w)이 5 μm 를 초과하게 되면, 외부에서 가해지는 힘에 의해 버클구조가 쉽게 파손되어 전도성을 잃어버릴 수 있다.
- [0093] 상기 과정을 통해 제조된 섬유형 전극은 밀거나(pushing), 접히거나(bending), 비틀거나(twisting), 휘거나, 길이 방향으로 인장되는(stretching) 등의 다양한 변형이 가해져도 일정한 저항을 유지하며 안정적인 성능을 제공

한다는 장점이 있다.

- [0094] 예컨대, 상기 섬유형 전극에 길이방향(또는 축방향)으로 인장력이 작용할 경우, 상기 섬유형 전극의 탄소나노튜브 시트에 스트레스(stress)가 가해지게 되어 전기적 연결이 파손될 가능성이 크다. 그러나, 상기 탄성섬유 표면에 상기 탄소나노튜브 시트가 코팅되고, 버클구조를 가지도록 제조됨으로써, 상기 섬유형 전극의 변형에 따라 버클구조가 가역적으로 인장 또는 수축하게 됨으로써, 상기 스트레스를 완화하므로, 전기적 연결의 파손 또는 손실없이 일정한 저항을 유지할 수 있다.
- [0095] 또한, 상술한 과정을 통해 제조된, 상기 섬유형 전극은 탄성 변형률이 100 내지 500 %인 것을 특징으로 하는데, 여기서, 상기 본 발명에 따른 섬유형 전극의 탄성 변형률이 100 % 미만이면 가변성이 부족하여 상기 목적을 달성할 수 없고, 탄성 변형률이 500 %를 초과하게 되면 상기 본 발명에 따른 섬유형 전극은 잔류신장률이 10 % 이하로 회복률이 낮아지고, 표면에 코팅된 탄소나노튜브 시트가 인장 변형이 주어질 때 쉽게 전도성을 잃게 되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0096] 본 발명에서 사용된 ‘탄성 변형률’이라는 용어는 인장시켰다가 다시 이완시킬 경우에 상기 섬유의 길이가 인장력 해제한 후, 잔류신장률(residual elongation)이 인장 전 초기 길이를 기준으로 약 10 % 이하가 되는 신장률(strain)을 의미한다.
- [0097] 또한, 상기 III) 단계 이후에, 상기 탄소나노튜브 시트와 탄성섬유 간의 밀착력을 증가시키기 위해, 상기 탄소나노튜브 시트가 코팅된 탄성섬유에 물리적 압착을 가해주는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0098] 이러한 물리적 압착은 상기 탄소나노튜브 시트가 코팅된 탄성섬유의 표면에 전형적으로 적당한 압착 수단으로 압력을 가함으로써 수행될 수 있다. 이때, 상기 탄성섬유의 형태가 성형될 정도의 압착 압력보다 낮은 압착 압력 하에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0099] 압력이 상기 탄소나노튜브 시트가 코팅된 탄성섬유의 표면에 적용될 때, 상기 탄소나노튜브 시트와 탄성섬유가 서로 근접하게 되고, 동시에 반데르 발스 힘이 커지게 되면서, 상기 탄소나노튜브 시트가 상기 탄성섬유에 더욱 강하게 밀착·고정되어, 상기 탄성섬유의 변형에 따라 가변될 수 있는 신축성이 향상된다.
- [0100] 상기 압착 수단은 통상의 압착 수단이면 특별히 이에 제한되지 않는다. 하기 실시예에서 후술하겠지만, 본 발명에서 상기 적당한 압착 수단은 단순히 탄소나노튜브 시트를 물리적으로 마찰시켜주는 과정을 통해 압착력을 인가하는 것이 상기 탄소나노튜브 시트의 정렬방향을 훼손하지 않으면서 상기 탄소나노튜브 시트와 탄성섬유 간의 밀착력만 증진시킬 수 있으므로 바람직하다.
- [0101] 또한, 상기 섬유형 전극은 표면에 전극활물질을 전기화학적으로 증착하는 단계를 더 포함할 수 있는데, 상기 전극 활물질은 Si, Sn, Li, Al, Ag, Bi, In, Ge, Pb, Pt, Ti, Zn, Mg, Mn, Cd, Ce, Cu, Co, Ni 및 Fe로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 금속(Me)을 포함하는 산화물(MeOx)이거나, 폴리(3,4-에틸렌디옥시오펜), 폴리아닐린 및 폴리피롤로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 전도성 고분자일 수 있다. 특히, 상기 전극 활물질은 양극 또는 음극에 따라 적절히 선택되는 것이 바람직한데, 본 발명의 실시예에서는 가장 우수한 전하 저장 성능을 위해서 이산화망간 또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시오펜)를 사용하였다.
- [0102] 상기 전극 활물질은 상기 탄소나노튜브 시트의 버클 구조와 접촉되어 코팅되기 때문에, 상기 탄소나노튜브 시트와의 접촉면적이 크고, 접착력이 우수하여 전기저장 성능이 더욱 향상된다.
- [0103] 상기 전극 활물질은 전기화학적 증착법을 이용한다. 상기 전기화학적 증착시 가해주는 전압은 1~ 1.5 V(은/염화은 기준전극) 범위로 가할 수 있다. 전압이 1 V 미만인 경우에는 전극 활물질 입자가 충분히 합성되지 못하고, 1.5 V를 초과하는 경우에는 상기 섬유형 섬유 전극 표면에 전극 활물질이 고르게 입혀지지 못하고, 가하는 전압 대비 더 이상의 증착량의 증가가 발생되기 힘들며, 증착시킨 전극 활물질이 떨어져 나가는 현상이 발생한다. 더불어 전기화학적으로 전극 활물질을 형성할 시, 증착시간은 10~60 초 범위에서 선택하여 전극 활물질의 박막 두께를 조절할 수 있다. 증착 시간이 10 초 미만인 경우, 전극 활물질의 형성을 가시적으로 확인하기 어렵고, 60 초를 초과하는 경우에는 합성한 전극 활물질과 상기 섬유형 섬유 전극과의 접착력이 낮아 떨어져 나가는 문제가 발생한다.
- [0104] 또한, 본 발명의 또 다른 측면은 상기 섬유형 전극(210, 220)을 이용한 슈퍼커패시터(200)에 관한 것으로, 상기 두 개 이상의 섬유형 전극(210, 220)을 포함한다. 이의 구조를 하기 도 3에 나타내었다.
- [0105] 도 3을 참조하면, 상기 슈퍼커패시터(200)는 상기 섬유형 전극(210, 220)을 둘 이상 포함될 수 있는데, 둘 이상

포함될 경우에, 하나의 가닥처럼 행동하며 그 구조가 매우 안정적이다.

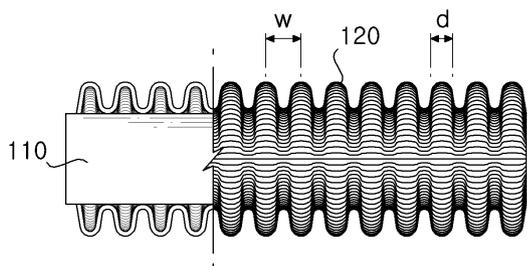
- [0106] 구체적으로, 상기 도 3의 슈퍼커패시터(200)는 섬유형 전극 두 가닥(210, 220)을 각각 제 1 전극(210) 및 제 2 전극(220)으로 채용한 것으로, 전기적 단락이 발생하지 않는 범위에서 상기 제 1 전극(210) 및 제 2 전극(220)을 인접하게 배치하여 제조할 수 있다.
- [0107] 상기 제 1 전극 및 제 2 전극은 서로 일정한 이격거리를 가지며 평행하게 구비되는 것이 바람직한데, 상기 이격거리는 0.01 내지 100 μm 인 것이 가장 바람직하다. 상기 이격거리가 0.01 μm 미만이면 전기적 단락이 발생할 수 있고, 상기 이격거리가 100 μm 를 초과하게 되면 슈퍼커패시터의 성능이 저하될 수 있다.
- [0108] 상기 슈퍼커패시터(200)의 다른 구현예로 상기 제 1 전극 및 제 2 전극이 2-ply구조로 서로 꼬여 제조될 수 있는데, 이때, 서로 간의 접촉에 의한 내부단락을 방지하기 위해, 상기 두 섬유형 전극(210, 220) 사이 또는 표면에 분리막을 더 포함할 수 있다.
- [0109] 상기 슈퍼커패시터(200)는 액체 전해질, 겔형 고분자 전해질 및 고체 전해질로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 전해질(230)을 사용할 수 있다. 상기 전해질(230)은 슈퍼커패시터에 일반적으로 사용되는 것이면 특별히 이에 제한되지 않으나, 본 발명에서는 정전용량이 우수한 중성의 폴리비닐알콜-염화리튬(Pva-LiCl) 또는 염기성의 폴리비닐알콜-수산화칼륨(PVA-KOH)을 사용하였다.
- [0110] 상기 슈퍼커패시터(200)는 구부러지거나, 비틀리거나, 인장되는 등의 변형에도 저항의 증가가 크지 않아, 초기 성능을 유지하며, 손실없이 초기상태로 회복되는 것을 알 수 있다.
- [0111] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.
- [0112] <실시예 1.> 섬유형 전극.
- [0113] 우선, 실리콘 웨이퍼 상에 1-3 nm의 촉매층을 전자빔증착을 통해 코팅하고, 이를 750 sccm의 아르곤, 100 sccm의 수소를 혼합한 기체 분위기 하에서 700 $^{\circ}\text{C}$ 로 예열된 석영관로에 넣은 후, 동일한 온도로 5 분간 유지하고, 50 sccm의 아세틸렌을 주입하여 길이 400 μm 이하, 외부직경 12 nm이하, 9개의 층으로 구성된 다중벽 탄소나노튜브 포레스트를 제조하였다.
- [0114] 상기 제조된 다중벽 탄소나노튜브 포레스트의 일측 벽면으로부터 다중벽 탄소나노튜브 시트를 뽑아내었다.
- [0115] 다음으로, 미리 제조된 300 μm 의 평균 직경을 갖는 실리콘 고무 섬유를 길이방향으로 700% 인장한 후, 양단을 고정한다.
- [0116] 상기 탄소나노튜브 시트의 정렬방향이 상기 실리콘 고무 섬유의 길이방향과 평행하도록 상기 탄소나노튜브 시트를 권선하기 위하여, 상기 고정된 실리콘 고무 섬유의 표면에 상기 탄소나노튜브 시트를 평균 0 $^{\circ}$ 의 바이어스 각도를 갖도록 고정한 채로 상기 실리콘 고무 섬유만 회전시켜 감아준다.
- [0117] 이후, 상기 실리콘 고무 섬유에 인가된 인장력을 해제하여 원래의 형태로 복원시키면, 상기 실리콘 고무 섬유 표면에 권선된 탄소나노튜브 시트는 2 μm 의 패턴 간격(d), 2 μm 패턴 폭(w)을 갖는 파형 형태의 버클구조를 갖게 된다. 상술한 과정을 통해 우수한 신축성과 고전도성을 갖는 섬유형 전극을 제작한다.
- [0118] <실시예 2.> 전극 활물질이 포함된 섬유형 전극.
- [0119] 상기 실시예 1에서 제조된 섬유형 전극의 표면에 이산화망간을 증착하기 위해서, 상기 섬유형 전극을 증류수에 행구고 건조하였다. 이후, 전기화학적 증착법을 수행하기 위해, 기준 전극은 은/염화은 전극을 사용하고, 상대 전극은 백금 전극을 사용하여 작업전극은 상기 세척된 섬유형 전극을 사용하여 3원 전극 시스템을 준비하였다.
- [0120] 전해질 용액과 각각의 전극을 반응기에 넣고 기준전극을 기준으로 1.2 V의 전압을 15초 동안 가해주어 이산화망간이 증착된 신축성 섬유 전극을 제조하였다.
- [0121] 상기 전해질 용액은 0.02 M $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 와 0.2 M Na_2SO_4 를 사용하였다.
- [0122] <실시예 3.> 섬유형 전극을 이용한 슈퍼커패시터
- [0123] 본 발명에 따른 전극활물질을 포함하는 섬유형 전극을 이용하여 슈퍼커패시터를 제조하기 위해서, 우선, 제 1

전극과 제2 전극으로 사용될 전극활물질이 포함된 섬유형 전극을 제조하였다.

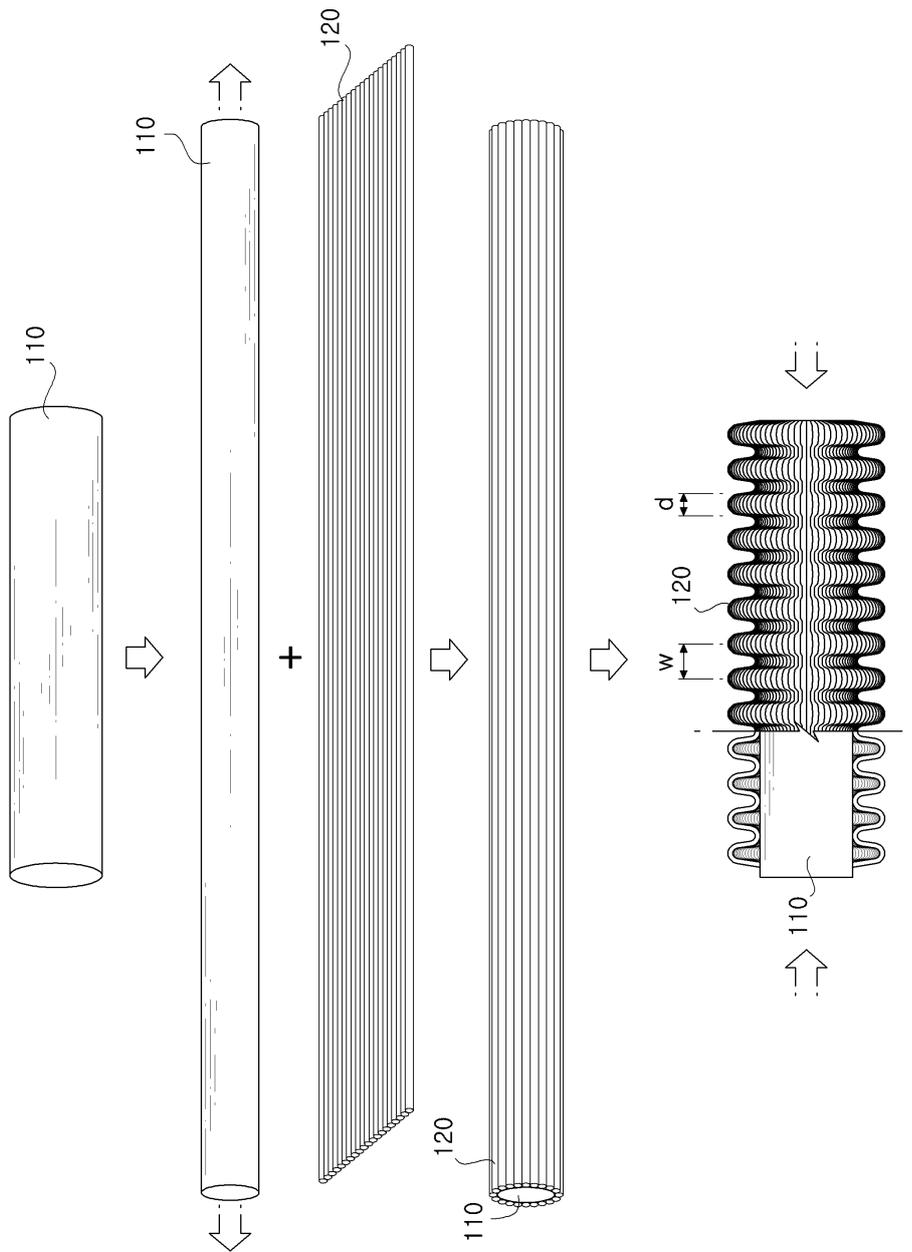
- [0124] 상기 전극활물질이 포함된 섬유형 전극 중에서 제 1 전극은 상기 실시예 2와 모두 동일하게 제조되었고, 제 2 전극은 전극활물질이 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)이라는 점을 제외하고는 상기 실시예 2와 모두 동일하게 제조되었다.
- [0125] 상기 제1 전극과 제 2 전극을 일정한 이격거리 0.5 mm를 갖도록 평행하게 위치시키고, 이를 PVA-LiCl을 기반으로 하는 고체 전해질로 코팅하여 슈퍼커패시터를 제조하였다. 상기 제 1 전극과 제 2 전극 간에 이격거리를 갖도록 하고, 이들을 고체 전해질로 코팅하여 고정함으로써, 전기적 접촉에 의한 단락 현상을 방지하였다.
- [0126] 도 4는 실시예 1로부터 제조된 섬유형 전극을 인장하기 전(a)과 길이방향으로 300% 인장하고 난 후(b)의 전기전도도를 측정하여 나타낸 사진으로 이에 따르면, 상기 실시예 1의 섬유형 전극은 인장되기 전에는 저항이 2.9 KΩ/cm, 310% 인장된 후에는 약 10% 저항만이 증가된 것을 확인할 수 있다.
- [0127] 도 5는 본 발명에 따른 섬유형 전극의 표면상태를 확인하기 위하여, 실시예 1로부터 제조된 섬유형 전극의 표면을 촬영한 SEM 이미지이다. 여기서 도 5a는 저배율 사진이고, 도 5b는 고배율 사진이다.
- [0128] 도 5에 나타난 바와 같이, 실시예 1로부터 제조된 섬유형 전극의 표면에 형성된 탄소나노튜브 시트에 균일한 버클구조가 형성되어 있음을 알 수 있다.
- [0129] 또한, 상기 버클구조의 패턴 주기가 2 μm이고, 패턴 깊이가 2 μm인 것을 확인하였다.
- [0130] 도 6은 인장하지 않은 실시예 1 및 실시예 2로부터 제조된 섬유형 전극과 길이방향으로 300% 인장한 실시예 2의 섬유형 전극의 순환전압전류 곡선이다. 이때, 기준 전극은 은/염화은이고, 전해질은 Na₂SO₄ 수용액이며, 스캔속도는 100 mV/sec로 하여 측정하였다.
- [0131] 도 6에 나타난 바와 같이, 인장하지 않은 실시예 1의 섬유형 전극은 신축성이 매우 우수한데 반해, 성능은 약하다. 그러나, 상기 실시예 1의 섬유형 전극에 이산화망간을 코팅할 경우(실시예 2의 섬유형 전극), 950% 저장 성능이 향상된다는 것을 알 수 있다.
- [0132] 또한, 실시예 2의 섬유형 전극을 300% 인장한 경우, 저항의 증가없이, 에너지 저장 성능이 약 90% 이상 유지되고 있음을 알 수 있다. 즉, 탄성변형율이 300%로, 고신축성을 가짐과 동시에, 우수한 전도성을 유지할 수 있다는 것을 의미한다. 상기 실시예 2의 섬유형 전극의 저장용량은 0.45 mF/cm였다.

도면

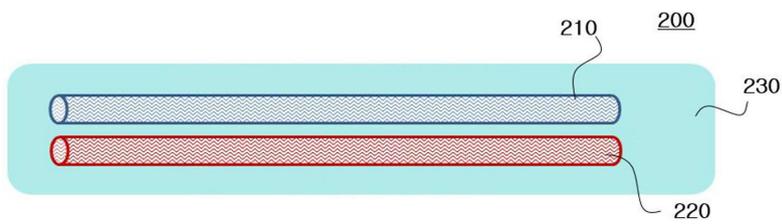
도면1



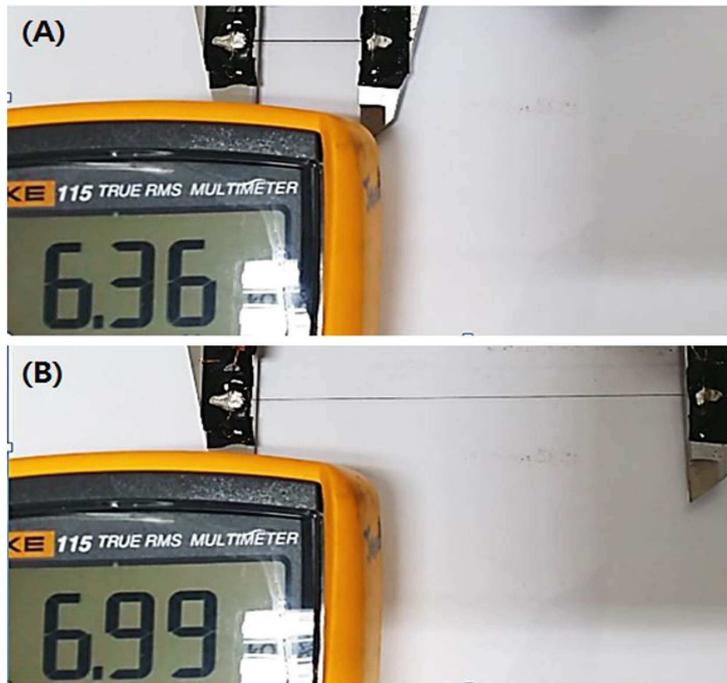
도면2



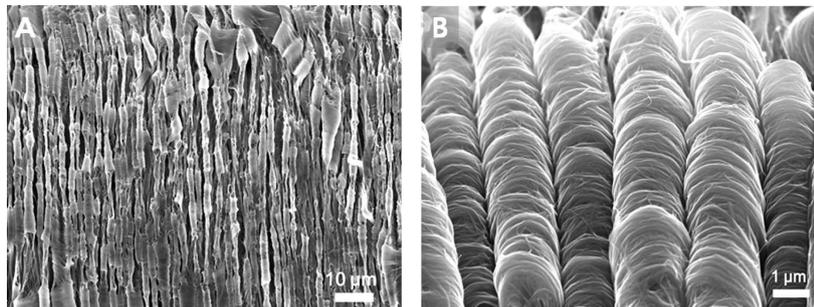
도면3



도면4



도면5



도면6

