(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월11일
(11) 등록번호 10-1664357
(24) 등록일자 2016년10월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C01B 31/04* (2006.01) *H01G 11/06* (2013.01)
*H01M 10/054* (2010.01) *H01M 4/133* (2010.01)
*H01M 4/587* (2010.01)
(52) CPC특허분류
*C01B 31/04* (2013.01)
*H01G 11/06* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0099944
(22) 출원일자 2015년07월14일
심사청구일자 2015년07월14일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130104346 A*
- Small 2014, 10, No. 21, 4395-4402*
- RSC Adv., 2015, 5, 41721 (first published on the web 24th April 2015)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
**울산과학기술원**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
**고현협**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
**김영식**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**유미특허법인**

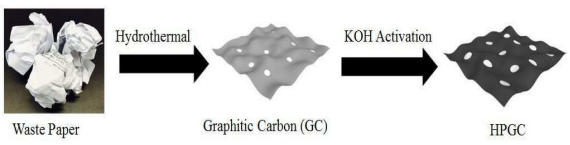
전체 청구항 수 : 총 22 항 심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 **폐종이를 활용한 고다공성 흑연질 탄소 및 그 제조방법, 상기 고다공성 흑연질 탄소를 포함하는 음극 및 상기 음극을 포함하는 에너지 저장 장치**

## (57) 요 약

종이를 준비하는 단계; 상기 종이를 산 수용액에 담지한 후, 1차 가열하는 단계; 상기 종이가 담지된 산 수용액을 필터링 및 세척하는 단계; 상기 필터링 및 세척 후, 그라인딩(grinding)하여 분말 형태의 중간 생성물을 얻는 단계; 및 상기 중간 생성물을 알칼리 금속 이온 및 수산화 이온이 함유된 용액에 첨가한 후, 2차 가열하는 단계를 포함하는, 폐종이 등의 종이를 활용한 고다공성 흑연질 탄소 제조방법, 상기 제조방법에 따라 제조된 고다공성 흑연질 탄소, 상기 고다공성 흑연질 탄소를 포함하는 음극, 상기 음극을 포함하는 에너지 저장 장치에 관한 것이다.

*대 표 도* - 도2



(52) CPC특허분류
***H01M 10/054*** (2013.01)
***H01M 4/133*** (2013.01)
***H01M 4/587*** (2013.01)
*C01P 2006/17* (2013.01)
*Y02E 60/122* (2013.01)
*Y02E 60/13* (2013.01)
(72) 발명자
**박승영**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
**지야우딘 칸**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
**센틸쿠마르 바스카**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

고다공성 흑연질 탄소를 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극;

$Ni_2P_2O_7$을 포함하는 양극 활물질을 포함하는 양극; 및

전해액

을 포함하고,

상기 고다공성 흑연질 탄소는,

종이를 준비하는 단계;

상기 종이를 산 수용액에 담지한 후, 1차 가열하는 단계;

상기 종이가 담지된 산 수용액을 필터링 및 세척하는 단계;

상기 필터링 및 세척 후, 그라인딩(grinding)하여 분말 형태의 중간 생성물을 얻는 단계; 및

상기 중간 생성물을 알칼리 금속 이온 및 수산화 이온이 함유된 용액에 첨가한 후, 2차 가열하는 단계

를 포함하는 고다공성 흑연질 탄소 제조방법에 따라 제조되는

에너지 저장 장치.

### 청구항 2

제1항에서,

상기 산 수용액은 황산 수용액인 에너지 저장 장치.

### 청구항 3

제2항에서,

상기 황산 수용액은 황산 수용액 총량에 대해 황산을 30 중량% 내지 60 중량%로 포함하는 에너지 저장 장치.

### 청구항 4

제1항에서,

상기 1차 가열은 100℃ 내지 300℃에서 10시간 내지 30시간 동안 실시하는 에너지 저장 장치.

### 청구항 5

제1항에서,

상기 1차 가열 후 상기 종이가 담지된 산 수용액을 필터링 및 세척하기 전에,

상기 1차 가열된 종이가 담지된 산 수용액을 쿨링(cooling)하는 단계를 더 포함하는 에너지 저장 장치.

**청구항 6**

제1항에서,

상기 필터링 및 세척 후, 그라인딩(grinding)하기 전에,

상기 필터링 및 세척된 종이가 담지된 산 수용액을 건조시키는 단계를 더 포함하는 에너지 저장 장치.

**청구항 7**

제1항에서,

상기 알칼리 금속 이온 및 수산화 이온이 함유된 용액은 수산화리튬 수용액, 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액 또는 이들의 조합을 포함하는 에너지 저장 장치.

**청구항 8**

제1항에서,

상기 "중간 생성물" 및 "알칼리 금속 이온 및 수산화 이온이 함유된 용액"은 각각 1:3 내지 3:1의 중량비로 혼합되는 에너지 저장 장치.

**청구항 9**

제1항에서,

상기 2차 가열은 600℃ 내지 1000℃에서 1시간 내지 5시간 동안 실시하는 에너지 저장 장치.

**청구항 10**

제9항에서,

상기 2차 가열은 비활성 분위기 하에서 실시하는 에너지 저장 장치.

**청구항 11**

제1항에서,

상기 2차 가열하는 단계는 2차 가열한 후 쿨링(cooling)하는 단계를 더 포함하는 에너지 저장 장치.

**청구항 12**

제1항에서,

상기 2차 가열 이후, 산성 용액으로 세척 및 건조하는 단계를 더 포함하는 에너지 저장 장치.

**청구항 13**

제12항에서,

상기 산성 용액은 산성 용액 총량에 대해 염산, 질산, 인산 또는 이들의 조합이 5 중량% 내지 20 중량%로 포함된 에너지 저장 장치.

**청구항 14**

제12항에서,

상기 산성 용액으로 세척 및 건조하는 단계는

산성 용액으로 세척한 후, 건조하기 전에,

고다공성 흑연질 탄소의 pH가 6.5 내지 7.5가 될 때까지 물로 세척하는 단계를 더 포함하는 에너지 저장 장치.

**청구항 15**

제12항에서,

상기 건조하는 단계는 40℃ 내지 100℃의 온도에서 실시하는 에너지 저장 장치.

**청구항 16**

제1항에서,

상기 고다공성 흑연질 탄소는 1000 $m^2g^{-1}$ 내지 1400 $m^2g^{-1}$의 비표면적을 가지는 에너지 저장 장치.

**청구항 17**

제1항에서,

상기 양극 활물질은 200nm 내지 300nm의 입경을 가지는 에너지 저장 장치.

**청구항 18**

제1항에서,

상기 전해액은 나트륨 이온을 포함하는 에너지 저장 장치.

**청구항 19**

제1항에서,

상기 에너지 저장 장치는 세퍼레이터를 더 포함하는 에너지 저장 장치.

**청구항 20**

제19항에서,

상기 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 조합을 포함하는 에너지 저장 장치.

**청구항 21**

제19항에서,

상기 에너지 저장 장치는 나트륨 이차전지 또는 하이브리드 슈퍼 캐퍼시터인 에너지 저장 장치.

**청구항 22**

제21항에서,

상기 에너지 저장 장치는 하이브리드 슈퍼 캐퍼시터인 에너지 저장 장치.

**청구항 23**

삭제

**청구항 24**

삭제

**청구항 25**

삭제

**청구항 26**

삭제

**청구항 27**

삭제

**청구항 28**

삭제

## 발명의 설명

### 기 술 분 야

[0001] 폐종이를 활용한 고다공성 흑연질 탄소 및 그 제조방법, 상기 고다공성 흑연질 탄소를 포함하는 음극 및 상기 음극을 포함하는 에너지 저장 장치에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

[0003] 에너지 저장 장치로서 리튬 이차전지가 주목을 받고 있다. 리튬 이차전지의 음극 재료로서는 흑연이 주로 이용되고 있지만, 흑연은 단위질량당의 용량이 372 mAh/g로 작기 때문에 리튬 이차전지의 고용량화가 어렵다.

[0004] 흑연보다 고용량을 나타내는 음극 재료로는 실리콘, 주석 및 이들의 산화물 등 리튬과 금속간 화합물을 형성하는 재료가 있다. 특히 실리콘 등의 재료는 고용량을 구현하고 전지의 소형화를 가능하게 하는 장점이 있다.

[0005] 그러나 이들 재료는 리튬을 흡수 저장할 때에 결정구조의 변화를 야기시켜 체적이 팽창하는 문제점이 있다. 실리콘의 경우 충전에 의한 부피 팽창이 이루어지며 상온에서 체적 증가율은 부피 팽창 전 실리콘의 부피에 비해 약 3.7배까지 팽창한다. 이에 따라 전지 수명이 급격히 저하되는 문제가 있다. 또한 실리콘 등의 재료는 흑연보다 전기 전도도가 낮아 단독으로 사용하기에 어려움이 있으며, 상기 재료와 코팅막의 계면에 저항이 크다는 문제가 있다.

[0006] 따라서, 실리콘 등을 포함하는 음극을 대신할 수 있는 음극 및 상기 음극을 포함하는 에너지 저장 장치에 대하여 활발한 연구가 진행되고 있다.

[0007] 한편, 실리콘 등을 포함하는 음극을 대신할 수 있는 음극, 예컨대 상기 음극을 구성하는 음극 활물질의 경우, 에너지 저장 장치의 성능을 향상시키는 반면, 환경 오염 물질이 사용되어, 문제가 되는 경우도 많다. 이에, 실리콘 등을 포함하는 음극을 대신할 수 있는 음극 재료로서, 에너지 저장 장치의 성능을 향상시키고 동시에 산업

폐기물 등을 재활용하여 환경 오염의 문제가 없는 음극 재료의 개발이 시급한 실정이다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 폐종이를 활용하여, 비정전용량, 고율 특성, 사이클 특성 등이 우수한 에너지 저장 장치용 음극 물질 및 그 제조 방법, 상기 음극 물질을 포함하는 음극 및 상기 음극을 포함하는 에너지 저장 장치를 제공한다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 구현예에서는 종이를 준비하는 단계; 상기 종이를 산 수용액에 담지한 후, 1차 가열하는 단계; 상기 종이가 담지된 산 수용액을 필터링 및 세척하는 단계; 상기 필터링 및 세척 후, 그라인딩(grinding)하여 분말 형태의 중간 생성물을 얻는 단계; 및 상기 중간 생성물을 알칼리 금속 이온 및 수산화 이온이 함유된 용액에 첨가한 후, 2차 가열하는 단계를 포함하는 종이(예컨대, 폐종이)를 활용한 고다공성 흑연질 탄소 제조방법을 제공한다.

[0012] 상기 산 수용액은 황산 수용액일 수 있다.

[0013] 상기 황산 수용액은 황산 수용액 총량에 대해 황산을 30 중량% 내지 60 중량%로 포함할 수 있다.

[0014] 상기 1차 가열은 100℃ 내지 300℃에서 10시간 내지 30시간 동안 실시할 수 있다.

[0015] 상기 1차 가열 후 상기 종이가 담지된 산 수용액을 필터링 및 세척하기 전에, 상기 1차 가열된 종이가 담지된 산 수용액을 쿨링(cooling)하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0016] 상기 필터링 및 세척 후, 그라인딩(grinding)하기 전에, 상기 필터링 및 세척된 종이가 담지된 산 수용액을 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0017] 상기 알칼리 금속 이온 및 수산화 이온이 함유된 용액은 수산화리튬 수용액, 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0018] 상기 "중간 생성물" 및 "알칼리 금속 이온 및 수산화 이온이 함유된 용액"은 각각 1:3 내지 3:1의 중량비로 혼합될 수 있다.

[0019] 상기 2차 가열은 600℃ 내지 1000℃에서 1시간 내지 5시간 동안 실시할 수 있다.

[0020] 상기 2차 가열은 비활성 분위기 하에서 실시할 수 있다.

[0021] 상기 2차 가열하는 단계는 2차 가열한 후 쿨링(cooling)하는 단계일 수 있다.

[0022] 상기 2차 가열 이후, 고다공성 흑연질 탄소를 산성 용액으로 세척 및 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0023] 상기 산성 용액은 산성 용액 총량에 대해 염산, 질산, 인산 또는 이들의 조합이 5 중량% 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.

[0024] 상기 산성 용액으로 세척 및 건조하는 단계는, 산성 용액으로 세척한 후, 건조하기 전에, 고다공성 흑연질 탄소의 pH가 6.5 내지 7.5가 될 때까지 물로 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0025] 상기 건조하는 단계는 40℃ 내지 100℃의 온도에서 실시할 수 있다.

[0026] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 상기 제조방법에 따라 제조된 고다공성 흑연질 탄소를 제공한다.

[0027] 상기 고다공성 흑연질 탄소는 1000 $m^2g^{-1}$ 내지 1400 $m^2g^{-1}$의 비표면적을 가질 수 있다.

[0028] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 상기 고다공성 흑연질 탄소를 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극을 제공한다.

[0029] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 상기 고다공성 흑연질 탄소를 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극, 양극 활물질을 포함하는 양극 및 전해액을 포함하는 에너지 저장 장치를 제공한다.

[0030] 상기 양극 활물질은 200㎚ 내지 300㎚의 입경을 가질 수 있다.

[0031] 상기 양극 활물질은 Ni 이온을 포함할 수 있다.

[0032] 상기 양극 활물질은 $Ni_3(PO_4)_2$, $Ni_2P_2O_7$ 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0033] 상기 양극 활물질은 $Ni_2P_2O_7$을 포함할 수 있다.

[0034] 상기 전해액은 나트륨 이온을 포함할 수 있다.

[0035] 상기 에너지 저장 장치는 세퍼레이터를 더 포함할 수 있다.

[0036] 상기 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0037] 상기 에너지 저장 장치는 나트륨 이차전지 또는 하이브리드 슈퍼 캐퍼시터일 수 있다.

[0038] 상기 에너지 저장 장치는 하이브리드 슈퍼 캐퍼시터일 수 있다.

## 발명의 효과

[0040] 일 구현예에 따른 제조방법에 따라 제조된 종이(예컨대, 폐종이)를 활용한 고다공성 흑연질 탄소는 에너지 저장 장치의 음극(구체적으로, 음극 활물질)으로 사용되어, 에너지 저장 장치의 비정전용량, 고율 특성, 사이클 특성 등을 향상시키며, 폐종이 등을 활용할 수 있기 때문에 환경 친화적이다.

## 도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1 내지 비교예 7에 따른 에너지 저장 장치의 Ragone plot 이다.

도 2는 일 구현예에 따른 폐종이를 활용한 고다공성 흑연질 탄소의 제조방법을 나타낸 모식도이다.

도 3 및 도 4는 합성예 1에 따른 폐종이를 활용한 고다공성 흑연질 탄소의 고배율 FE-SEM 사진이다(X30k, X70k).

도 5는 합성예 1에 따른 고다공성 흑연질 탄소의 TEM 사진이다.

도 6은 합성예 1에 따른 폐종이를 활용한 고다공성 흑연질 탄소의 원소 맵핑(elemental mapping) 사진이다.

도 7은 합성예 1에 따른 폐종이를 활용한 고다공성 흑연질 탄소의 질소 흡탈착 등온선을 보여주는 그래프이다.

도 8은 합성예 1에 따른 폐종이를 활용한 고다공성 흑연질 탄소의 XRD(X-ray diffraction) 그래프이다.

도 9는 합성예 1에 따른 폐종이를 활용한 고다공성 흑연질 탄소의 라만 스펙트럼(Raman spectra)을 보여주는 그래프이다.

도 10 내지 도 12는 각각 독립적으로 합성예 1에 따른 폐종이를 활용한 고다공성 흑연질 탄소의 XPS survey scan 이고, 도 11 및 도 12는 각각 deconvoluted C1s spectra 및 O 1s spectra를 보여준다.

도 13는 제조예 1 및 비교 제조예 1에 따른 반쪽 셀의 CV 커브(50 $mVs^{-1}$ scan rate)이다.

도 14는 제조예 1에 따른 반쪽 셀의 scan rate에 따른 CV 커브이다.

도 15는 제조예 1에 따른 반쪽 셀의 current density에 따른 Galvanostatic charge-discharge profile 이다.

도 16은 제조예 1에 따른 반쪽 셀의 사이클 안정성을 나타낸 그래프이다.

도 17은 하소 온도에 따른 $Ni_2P_2O_7$의 XRD(X-ray diffraction) 그래프이다.

도 18 및 도 19는 각각 독립적으로 합성예 2에 따른 $Ni_2P_2O_7$의 FE-SEM 사진이다.

도 20은 합성예 2에 따른 $Ni_2P_2O_7$의 TEM 사진이다.

도 21은 합성예 2에 따른 $Ni_2P_2O_7$의 energy-dispersive X-ray pattern을 나타낸 그래프이다.

도 22는 합성예 2에 따른 $Ni_2P_2O_7$의 원소 맵핑(elemental mapping) 사진이며, 도 23 내지 도 25는 각각 Ni, P, O 원자의 맵핑 사진이다.

도 26은 합성예 2에 따른 $Ni_2P_2O_7$의 질소 흡탈착 등온선을 보여주는 그래프이다.

도 27은 제조예 2에 따른 반쪽 셀의 사이클에 따른 CV 커브이다.

도 28은 제조예 2에 따른 반쪽 셀의 scan rate에 따른 CV 커브이다.

도 29는 제조예 2에 따른 반쪽 셀의 current density에 따른 Galvanostatic charge-discharge profile 이다.

도 30은 제조예 2에 따른 반쪽 셀의 사이클 안정성을 나타낸 그래프이다.

도 31은 실시예 1에 따른 에너지 저장 장치를 나타낸 그림이다.

도 32는 실시예 1에 따른 에너지 저장 장치의 scan rate에 따른 CV 커브이다.

도 33은 실시예 1에 따른 에너지 저장 장치의 current density에 따른 Galvanostatic charge-discharge profile 이다.

도 34는 실시예 1에 따른 에너지 저장 장치의 사이클 특성을 나타내는 그래프이다.

도 35는 실시예 1에 따른 에너지 저장 장치의 Ragone plot 이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0043] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0044] 본 명세서에서, 용량은 하기 수학식 1에 의해 계산되었고, 에너지 밀도는 하기 수학식 2에 의해 계산되었고, 출력 밀도는 하기 수학식 3에 의해 계산되었다.

[0045] [수학식 1]

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V}$$

[0046]

[0047] [수학식 2]

$$E = \frac{I\Delta V\Delta t}{m}$$

[0048]

[0049] [수학식 3]

$$P = \frac{E}{\Delta t}$$

[0050]

[0051] 상기 수학식 1 내지 수학식 3에서,

[0052] C는 비정전용량(specific capacitance)을 의미하고, E는 에너지 밀도(energy density)를 의미하고, P는 출력 밀도(power density)를 의미하고, I는 전류(current)를 의미하고, ΔV는 전위차(potential difference)를 의미하고, Δt는 방전 시간(discharging time)을 의미하고, m은 전기 활물질(electroactive material)의 질량(mass)을 의미한다.

[0053] 본 명세서에서, TGA 데이터는 TA SDT 2960를 사용하여 측정한 것이다.

[0054] 본 명세서에서, 주사전자 현미경은 FE-SEM(Hitachi社, S-4800)을 사용하였다.

[0055] 본 명세서에서, 투과전자 현미경은 JEOL社의 JEM 2100(accelerating voltage of 200 kV)을 사용하였다.

[0056] 본 명세서에서, 화학 결합 및 관능기 조사는 X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS, K-alpha, Thermo Fisher, UK) 및 confocal Raman microscope (alpha 300R, WITec, Germany)를 사용하여 조사하였다.

[0057] 본 발명의 일 구현예에서는 종이를 준비하는 단계; 상기 종이를 산 수용액에 담지한 후, 1차 가열하는 단계; 상기 종이가 담지된 산 수용액을 필터링 및 세척하는 단계; 상기 필터링 및 세척 후, 그라인딩(grinding)하여 분말 형태의 중간 생성물을 얻는 단계; 및 상기 중간 생성물을 알칼리 금속 이온 및 수산화 이온이 함유된 용액에 첨가한 후, 2차 가열하는 단계를 포함하는 종이(예컨대, 폐종이)를 활용한 고다공성 흑연질 탄소 제조방법을 제공한다.

[0058] 일 구현예에 따른 종이(예컨대, 폐종이)를 활용한 고다공성 흑연질 탄소 제조방법은 수열합성을 통한 종이의 탄소화 방법일 수 있다. 예컨대, 상기 종이를 산 수용액에 담지한 후, 1차 가열하는 단계는 열수작용을 이용하는 단계일 수 있다. 이 때문에, 후술하는 것처럼, 상기 제조방법에 따라 제조된 고다공성 흑연질 탄소는 높은 비표면적을 가질 수 있다.

[0059] 상기 종이는 상기 고다공성 흑연질 탄소의 탄소 공급원으로써, 글 등을 쓰거나, 그림 등을 그릴 수 있는 종이 또는 폐종이(printing paper, writing paper, waste paper)라면 어느 것을 사용해도 무방하다. 산업 폐기물로 발생되는 버려진 폐종이를 재활용할 수 있으므로, 환경 오염을 방지할 수 있다. 상기 종이는 작은 크기로 잘라 상기 산 수용액에 담지시킬 수 있다.

[0060] 상기 산 수용액은 황산, 질산, 염산 등을 사용할 수 있으며, 구체적으로 황산 수용액을 사용할 수 있다.

[0061] 상기 황산 수용액은 황산 수용액 총량에 대해 황산을 30 중량% 내지 60 중량%, 예컨대 40 중량% 내지 60 중량%로 포함할 수 있다. 황산 수용액 총량에 대해 황산이 상기 범위로 포함되어야, 수열합성이 보다 용이하게 일어날 수 있다.

[0062] 상기 종이를 황산 수용액 등의 산 수용액에 담지한 후 1차 가열을 하는데, 상기 1차 가열은 100℃ 내지 300℃에서 10시간 내지 30시간 동안 실시할 수 있다. 상기 1차 가열 시 온도 및 시간이 상기 범위 내일 경우, 수열 합성이 보다 용이하게 일어날 수 있다.

[0063] 상기 1차 가열 후, 종이가 담지된 산 수용액을 필터링 및 세척한다.

[0064] 상기 세척은 물을 사용하여 여러 번 수행할 수 있으며, 상기 세척을 통해 여분의 산을 제거할 수 있다.

[0065] 일 구현예에 따른 종이(예컨대, 폐종이)를 활용한 고다공성 흑연질 탄소 제조방법은 상기 1차 가열 후 상기 종이가 담지된 산 수용액을 필터링 및 세척하기 전에, 상기 1차 가열된 종이가 담지된 산 수용액을 쿨링(cooling)하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 쿨링은 실온, 예컨대 10℃ 내지 30℃까지 온도를 내리는 단계를 의미할 수 있다.

[0066] 상기 필터링 및 세척 후, 그라인딩(grinding)한다. 상기 그라인딩을 통해 분말 형태의 중간 생성물을 얻을 수 있다.

[0067] 일 구현예에 따른 고다공성 흑연질 탄소 제조방법은 상기 그라인딩(grinding)하기 전에, 상기 필터링 및 세척된 종이를 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0068] 상기 분말 형태의 중간 생성물을 활성화시키기 위해, 상기 중간 생성물을 알칼리 금속 이온 및 수산화 이온이 함유된 용액에 첨가한 후, 2차 가열한다. 상기 2차 가열을 하면, 상기 중간 생성물이 활성화되어, 고다공성 흑연질 탄소를 얻을 수 있다.

[0069] 상기 알칼리 금속 이온 및 수산화 이온이 함유된 용액은 수산화리튬 수용액, 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 알칼리 금속 이온 및 수산화 이온이 함유된 용액은 수산화칼륨 수용액일 수 있다. 도 2를 보면, 황산 수용액에 담지 후 열처리된(열수반응이 진행된) 종이는 (그라인딩 후) 중간 생성물인 흑연질 탄소가 되고, 상기 흑연질 탄소를 수산화칼륨 수용액에 첨가하고, 비활성 분위기 하에서 가열하여(KOH activation), 흑연질 탄소가 활성화되는 것을 확인할 수 있다. 상기 흑연질 탄소가 활성화되면서, 흑연질 탄소는 나노사이즈의 기공을 가지는 다공성 구조를 가지게 된다. 상기 기공은 2nm 내지 500nm의 입경을 가질 수 있다. 상기 기공의 입경이 상기 범위 내일 경우, 충전/방전시 음극 활물질에서 일어나는 $Na^+$ 이온의 우수한 absorption/desorption 능력을 제공함으로써 전반적인 에너지 저장 장치의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0070] 상기 "중간 생성물" 및 "알칼리 금속 이온 및 수산화 이온이 함유된 용액"은 각각 1:3 내지 3:1의 중량비, 예컨대 1:2 내지 2:1의 중량비로 혼합될 수 있다. "중간 생성물" 및 "알칼리 금속 이온 및 수산화 이온이 함유된 용액"이 상기 범위의 중량비로 혼합되어야 상기 중간 생성물을 활성화시킬 수 있다.

[0071] 상기 2차 가열은 600℃ 내지 1000℃에서 1시간 내지 5시간 동안, 비활성 분위기 하에서 실시할 수 있다. 상기 2차 가열이 비활성 분위기 하에서 상기 온도 및 시간 범위로 이루어질 경우, 상기 중간 생성물을 활성화시킬 수 있다.

[0072] 상기 비활성 분위기는 예컨대 아르곤(Ar) 분위기일 수 있다.

[0073] 상기 2차 가열하는 단계는, 상기 2차 가열 후 쿨링(cooling)하는 단계일 수 있다. 상기 쿨링은 실온, 예컨대 10℃ 내지 30℃까지 온도를 내리는 단계를 의미할 수 있다.

[0074] 상기 고다공성 흑연질 탄소는 상기 중간 생성물과 같은 분말 형태일 수 있다. 상기 고다공성 흑연질 탄소는 추가로 산성 용액으로 세척 및 건조될 수 있다. 즉, 상기 고다공성 흑연질 탄소 제조방법은 상기 2차 가열 이후, 산성 용액으로 세척 및 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0075] 상기 산성 용액은 산성 용액 총량에 대해 염산, 질산, 인산 또는 이들의 조합이 5 중량% 내지 20 중량%, 예컨대 5 중량% 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.

[0076] 예컨대, 상기 산성 용액은 염산이 5 중량% 내지 20 중량%, 예컨대 5 중량% 내지 15 중량%로 포함된 염산 용액일 수 있다.

[0077] 상기 산성 용액 내 산 종류 및 농도가 상기 범위 내일 경우, 고다공성 흑연질 탄소 표면에 묻어있는 무기 불순물이 효과적으로 제거될 수 있다.

[0078] 상기 고다공성 흑연질 탄소를 산성 용액으로 세척 및 건조하는 단계는, 고다공성 흑연질 탄소를 산성 용액으로 세척한 후, 건조하기 전에, 고다공성 흑연질 탄소의 pH가 6.5 내지 7.5가 될 때까지 물로 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이 과정에서, 알칼리 금속 이온 및 수산화 이온이 함유된 용액 및 산성 용액 사이의 반응에 의해 추가적인 불순물이 생성되는 것을 억제할 수 있다.

[0079] 상기 건조하는 단계는 40℃ 내지 100℃의 온도에서 실시할 수 있다.

[0080] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 상기 제조방법에 따라 제조된 고다공성 흑연질 탄소를 제공한다.

[0081] 상기 제조방법에 따라 제조된 고다공성 흑연질 탄소는 1000 $m^2g^{-1}$ 내지 1400 $m^2g^{-1}$의 비표면적, 예컨대 1100 $m^2g^{-1}$ 내지 1300 $m^2g^{-1}$의 비표면적을 가질 수 있다.

[0082] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 상기 고다공성 흑연질 탄소를 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극을 제공한다.

[0083] 상기 고다공성 흑연질 탄소를 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극은 종래 에너지 저장 장치 등에 사용되는 음극 재료와 달리, 우수한 전기화학적 특성을 나타낼 수 있다.

[0084] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 상기 다공성 흑연질 탄소를 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극, 양극 활물질을 포함하는 양극 및 전해액을 포함하는 에너지 저장 장치를 제공한다.

[0085] 상기 양극 활물질은 200nm 내지 300nm의 입경을 가질 수 있다. 양극 활물질의 입경이 나노 수준의 작은 크기일 경우, 충전/방전시 양극 활물질 사이에서 일어나는 $OH^-$ 이온의 우수한 intercalaction 반응을 제공할 수 있다.

[0086] 상기 양극 활물질은 Ni 이온을 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 양극 활물질은 $Ni_3(PO_4)_2$, $Ni_2P_2O_7$ 또는 이들의 조합, 예컨대 $Ni_2P_2O_7$을 포함할 수 있다.

[0087] 상기 $Ni_3(PO_4)_2$, $Ni_2P_2O_7$ 또는 이들의 조합은 에너지 저장 장치의 양극(구체적으로 양극 활물질)으로 사용됨으로써, 종래 에너지 저장 장치 등에 사용되는 양극 재료와 달리, 우수한 전기화학적 특성을 나타낼 수 있다.

[0088] 상기 전해액은 나트륨 이온을 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 전해액은 수산화 이온을 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 전해액은 NaOH를 포함할 수 있다. 이 경우, Na-ion 기반의 에너지 저장 장치의 이용시 Li-ion 기반의 에너지 저장장치에 비해 저가의 공정이 가능하다.

[0089] 상기 에너지 저장 장치는 세퍼레이터를 더 포함할 수 있다. 예컨대, 에너지 저장 장치 내 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예컨대, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들

의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

[0090] 상기 에너지 저장 장치는 나트륨 이차전지 또는 하이브리드 슈퍼 캐퍼시터, 예컨대 하이브리드 슈퍼 캐퍼시터일 수 있다.

[0091] 상기 에너지 저장 장치는 상기 고다공성 흑연질 탄소를 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극 및 $Ni_2P_2O_7$ 등을 양극 활물질을 포함하는 양극을 포함함으로써, 비정전용량이 크면서도, 에너지 밀도, 출력 밀도 및 사이클 안정성이 모두 양호할 수 있다.

[0092] 상기 음극은, 상기 음극 활물질 70 중량% 내지 80 중량%; 도전재 10 중량% 내지 30 중량% 및 바인더 1 중량% 내지 10 중량%를 포함할 수 있고, 상기 음극 활물질은 전술한 고다공성 흑연질 탄소를 포함할 수 있다.

[0093] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0094] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0095] 상기 수용성 바인더로는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 나트륨, 프로필렌과 탄소수가 2 내지 8의 올레핀 공중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0096] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 바인더 100 중량부에 대하여 0.1 내지 3 중량부일 수 있다.

[0097] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[0098] 상기 양극은, 상기 양극 활물질 70 중량% 내지 80 중량%; 도전재 10 중량% 내지 30 중량% 및 바인더 1 중량% 내지 10 중량%를 포함할 수 있고, 상기 양극 활물질은 전술한 $Ni_3(PO_4)_2$, $Ni_2P_2O_7$ 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0099] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0100] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0101] 상기 음극과 양극은 활물질, 도전재 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0102] 본 발명의 일 구현예에 따른 비수계 전해질 이차전지에서, 상기 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한

다.

[0103] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0105] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예 일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0107] **실시예**

[0108] 합성예 1: 고다공성 흑연질 탄소의 합성

[0109] 작은 크기로 자른 폐종이(waste writing paper) 3g을 50% 황산 수용액 50 mL에 첨가한 후, 160℃로 16시간 동안 가열하여 열수반응을 일으켰다. 상기 열수반응 이후, 상기 폐종이가 담지된 황산 수용액을 오토클레이브(autoclave)에서 실온으로 식힌 후, 필터링 및 물로 수회 세척하여, 여분의 산을 제거하였다. 이 후, 오븐(hot air oven)에서 건조시키고, 그라인딩하여 분말 형태의 중간 생성물을 얻었다. 상기 분말 형태의 중간 생성물을 KOH(Sigma Aldrich社)와 1:1의 중량비로 혼합한 후, Ar 분위기 하에서 800℃로 2시간 동안 가열하고, 이 후 실온으로 다시 식혔다. 실온으로 식은 분말을 10% 염산(DaeJung Chemicals社)으로 세척하여 무기 불순물을 제거하고, 마지막으로 pH가 7이 되도록 물로 세척하였다. 이 후, 오븐(hot air oven)에서 60℃로 건조시켜, 고다공성 흑연질 탄소를 합성하였다.

[0111] 합성예 2: 니켈 피로인산염의 합성

[0112] 전구체로서, 니켈 나이트레이트($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 및 디하이드로겐 포스페이트($NH_4H_2PO_4$)를 준비하였다. 침전제로서 리튬 하이드록시 수용액($LiOH \cdot H_2O$)를 사용하였다. 상기 전구체 및 침전제를 증류수(distilled water)에 녹힌 후, 자기 교반기(magnetic stirrer) 상에서 밤새도록 교반하였다. 최종 침전물을 원심분리한 후, 증류수로 세척하고, 80℃로 건조한 후, 800℃로 5시간 동안 하소하여, $Ni_2P_2O_7$을 합성하였다.

[0114] 제조예 1: 반쪽 셀의 제조

[0115] 합성예 1의 고다공성 흑연질 탄소 75 중량%, 슈퍼 P 카본블랙 20 중량% 및 PVDF 5 중량%를 0.35 mL의 NMP에 첨가 및 혼합하여, 슬러리 형태의 음극 활물질을 제조하였다. 상기 음극 활물질을 1 ㎠의 카본 페이퍼 상에 코팅 및 건조시켜 음극을 제조하였다. 상대 전극(counter electrode)으로 Pt plate를 사용하고, 기준 전극(reference electrode)으로 Hg/HgO를 사용하여, 반쪽 셀을 제조하였다.

[0117] 제조예 2: 반쪽 셀의 제조

[0118] 합성예 2의 $Ni_2P_2O_7$ 75 중량%, 슈퍼 P 카본블랙 20 중량% 및 PVDF 5 중량%를 0.35 mL의 NMP에 첨가 및 혼합하여, 슬러리 형태의 양극 활물질을 제조하였다. 상기 양극 활물질을 1 ㎠의 카본 페이퍼 상에 코팅 및 건조시켜 양극을 제조하였다. 상대 전극(counter electrode)으로 Pt plate를 사용하고, 기준 전극(reference electrode)으로 Hg/HgO를 사용하여, 반쪽 셀을 제조하였다.

[0120] 비교 제조예 1: 반쪽 셀의 제조

[0121] 합성예 1의 고다공성 흑연질 탄소 대신 활성 탄소를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 하였다.

[0123] 실시예 1: 풀 셀(하이브리드 슈퍼 캐퍼시터)의 제작

[0124] 합성예 1의 고다공성 흑연질 탄소 75 중량%, 슈퍼 P 카본블랙 20 중량% 및 PVDF 5 중량%를 0.35 mL의 NMP에 첨가 및 혼합하여, 슬러리 형태의 음극 활물질을 제조하였다. 상기 음극 활물질을 1 ㎠의 카본 페이퍼 상에 코팅 및 건조시켜 음극을 제조하였다.

[0125] 합성예 2의 $Ni_2P_2O_7$ 75 중량%, 슈퍼 P 카본블랙 20 중량% 및 PVDF 5 중량%를 0.35 mL의 NMP에 첨가 및 혼합하여, 슬러리 형태의 양극 활물질을 제조하였다. 상기 양극 활물질을 1 ㎠의 카본 페이퍼 상에 코팅 및 건조시켜 양극을 제조하였다.

[0126] 상기 음극, 상기 양극, 전해액(1M NaOH) 및 세퍼레이터(셀가드; 상표명)를 사용하여, 풀 셀(에너지 저장 장치; 하이브리드 슈퍼 캐퍼시터)을 제조하였다.

[0128] 비교예 1

[0129] 하이브리드 슈퍼 캐퍼시터 대신 전기 이중층 캐퍼시터(Eletric Double Layer Capacitoy; ELDC)를 사용하였다.

[0131] 비교예 2

[0132] 음극 활물질로 활성 탄소를 사용하고, 양극 활물질로 β-$Ni(OH)_2$/Ni foam을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0134] 비교예 3

[0135] 음극 활물질로 환원 그래핀 옥사이드(rGO)를 사용하고, 양극 활물질로 $o$-CNT/$Ni(OH)_2$를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0137] 비교예 4

[0138] 음극 활물질로 활성 탄소를 사용하고, 양극 활물질로 무정형 $Ni(OH)_2$를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0140] 비교예 5

[0141] 음극 활물질로 활성 탄소를 사용하고, 양극 활물질로 CNT/$Ni(OH)_2$를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0143] 비교예 6

[0144] 음극 활물질로 활성 폴리아닐린-유도 카본(Activated Polyaniline-derived Carbon)을 사용하고, 양극 활물질로 Ni-Co 산화물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0146] 비교예 7

[0147] 음극 활물질로 활성 탄소를 사용하고, 양극 활물질로 $NaNiPO_4$를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0149] 비교예 8

[0150] 음극 활물질로 활성 탄소를 사용하고, 양극 활물질로 α-$Ni(OH)_2$를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0152] 비교예 9

[0153] 음극 활물질로 활성 탄소를 사용하고, 양극 활물질로 $NiMoO_4 \cdot xH_2O$(x는 자연수)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0155] 비교예 10

[0156] 음극 활물질로 활성 탄소를 사용하고, 양극 활물질로 $NiMoO_4/CoMoO_4 \cdot xH_2O$(x는 자연수)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0158] 비교예 11

[0159] 음극 활물질로 활성 탄소를 사용하고, 양극 활물질로 $NiCo_2O_4$/rGO를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0161] 비교예 12

[0162] 음극 활물질로 활성 탄소를 사용하고, 양극 활물질로 $NaNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}PO_4$를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0164] 비교예 13

[0165] 음극 활물질로 다공성 그래핀 페이퍼(Porous Graphene Paper)를 사용하고, 양극 활물질로 $NiCo_2O_4$/CC(Carbon Cloth)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0167] **(평가)**

[0168] 하이브리드 슈퍼 캐퍼시터의 비정전용량(Specific capacitance), 에너지 밀도(Energy density), 출력 밀도(Power density) 및 사이클 안정성을 측정하여, 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0170]

| | 비정전용량 ($F\ g^{-1}$) | 에너지 밀도 ($W\ h\ kg^{-1}$) | 출력 밀도 ($W\ kg^{-1}$) | 사이클 안정성 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Retention (%) | Cycle number |
| 비교예 2 | 105.8 | 36.2 | 100.6 | 92 | 1000 |
| 비교예 3 | 78.33 | 35.24 | 1807 | 100 | 1400 |
| 비교예 6 | 202 | 71.7 | 400 | ≤ 80 | 4000 |
| 비교예 7 | 56 | 20 | 138 | 70 | 500 |
| 비교예 8 | 127 | 42.3 | 110 | 82 | 1000 |
| 비교예 9 | 96.7 | 34.4 | 165 | ≤ 81 | 1000 |
| 비교예 10 | 80 | 28 | 100 | 92 | 1000 |
| 비교예 11 | 99.4 | 23.32 | 324.9 | 83 | 2500 |
| 비교예 12 | 45 | 15 | 400 | - | 1000 |
| 비교예 13 | 71.32 | 60.9 | 1136 | 96.8 | 5000 |
| 실시예 1 | 183 | 65 | 800 | 85 | 1500 |

[0172] 상기 표 1로부터, 실시예 1의 하이브리드 슈퍼 캐퍼시터는 다른 하이브리드 슈퍼 캐퍼시터보다 전기화학적 특성이 고르게 우수함을 확인할 수 있다. 나아가, 실시예 1의 하이브리드 슈퍼 캐퍼시터는 경제적이며, 환경 오염의 염려가 없다.

[0174] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1 내지 비교예 7에 따른 에너지 저장 장치의 Ragone plot 이다. 상기 도 1로부터 실시예 1에 따른 에너지 저장 장치(하이브리드 슈퍼 캐퍼시터)가 비교예 1 내지 비교예 7에 따른 에너지 저장 장치보다 출력 밀도에 따른 에너지 밀도가 우수함을 확인할 수 있다.

[0175] 도 3 및 도 4는 합성예 1에 따른 고다공성 흑연질 탄소의 고배율 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope) 사진(X30k, X70k)이다. 상기 도 3 및 도 4로부터, 합성예 1에 따른 흑연질 탄소가 나노사이즈의 기공을 가지는 고다공성 구조를 가짐을 확인할 수 있다.

[0176] 도 5는 합성예 1에 따른 고다공성 흑연질 탄소의 TEM 사진이다. 상기 도 5로부터, 상기 고다공성 흑연질 탄소 내 여러 기공들이 서로 연결되어 있음을 확인할 수 있다.

[0177] 도 6은 합성예 1에 따른 고다공성 흑연질 탄소의 원소 맵핑(elemental mapping) 사진이다. 상기 도 6으로부터, 상기 고다공성 흑연질 탄소 내 탄소 원자의 존재를 확인할 수 있다.

[0178] 도 7은 합성예 1에 따른 고다공성 흑연질 탄소의 질소 흡탈착 등온선을 보여주는 그래프이다. 상기 고다공성 흑연질 탄소의 표면적(surface area)을 계산하기 위해, 질소 흡탈착 ($N_2$ adsorption-desorption) 실험을 수행하였고, Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT) 분류에 따르면 physisorption isotherm은 크게 6가지 유형으로 분류되는데, type-IV isotherm 및 type H1 hysteresis loop이 관찰되는 점에 미루어, 상기 고다공성 흑연질 탄소는 메조포러스(mesoporous) 물질이며, 기공이 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 또한, 상기 고다공성 흑연질 탄소는 1254 $m^2 g^{-1}$ 의 매우 높은 비표면적(BET surface area)을 가지며, 가장 큰 입경을 가지는 기공은 4 nm의 입경을 가짐을 확인할 수 있다.

[0179] 도 8은 합성예 1에 따른 고다공성 흑연질 탄소의 XRD(X-ray diffraction) 그래프이다. 상기 도 8을 보면, (002) 및 (100)면 ((002) and (100) reflections)에 각각 상응하는 26° 및 43° 부근에서 2개의 피크를 관찰할 수 있다. 이로부터, 탄소화 과정을 통해 흑연질 영역이 형성되었음을 알 수 있다. 그리고, 16° 부근의 피크로부터 상기 고다공성 흑연질 탄소의 표면이 산화되었음을 알 수 있다. 피크가 넓고 강도(intensity)가 낮기 때문에, 상기 고다공성 흑연질 탄소 내에 격자결함(lattice defects)이 존재함 또한 알 수 있다.

[0180] 도 9는 합성예 1에 따른 고다공성 흑연질 탄소의 라만 스펙트럼(Raman spectra)을 보여주는 그래프이다. 상기 도 9를 보면, 상기 고다공성 흑연질 탄소는 D-밴드(1355 $cm^{-1}$) 및 G-밴드(1588 $cm^{-1}$)를 가짐을 알 수 있고, 또한, 상대적으로 상기 G-밴드는 상기 D-밴드보다 높은 강도(intensity)를 가짐을 알 수 있다. 이는 상기 합성

예 1의 물질이 흑연질 물질임을 뒷받침한다.

[0181] 도 10 내지 도 12는 각각 독립적으로 합성예 1에 따른 고다공성 흑연질 탄소의 XPS survey scan 이고, 도 11 및 도 12는 각각 deconvoluted C1s spectra 및 O 1s spectra를 보여준다. 상기 도 10으로부터 상기 고다공성 흑연질 탄소는 탄소 원자와 산소 원자를 가짐을 확인할 수 있다. 상기 도 11 및 도 12는 상기 고다공성 흑연질 탄소 내 관능기에 대한 정보를 준다. 구체적으로, 결합 에너지가 284.2 eV의 피크로부터 산소를 포함하지 않는 고리 내 C=C 결합이 존재함을 알 수 있고, 결합 에너지가 285.9 eV의 피크로부터 히드록시 카본(C-OH)이 존재함을 알 수 있고, 결합 에너지가 287.6 eV의 피크로부터 카보닐 카본(C=O)이 존재함을 알 수 있고, 결합 에너지가 289.2 eV의 피크로부터 카복실레이트 카본(O-C=O)이 존재함을 알 수 있다. 또한, 결합 에너지가 530.7 eV의 피크로부터 이중 결합을 이루고 있는 산소(O=C-OR(R은 치환기))가 존재함을 알 수 있고, 결합 에너지가 532.5 eV 및 534.8 eV의 피크로부터 단일 결합을 이루고 있는 산소(RO-C=O(R은 치환기))가 존재함을 알 수 있다. 즉, 상기 도 10 내지 도 12로부터, 상기 고다공성 흑연질 탄소의 표면이 산화되어, 흑연질 탄소 및 산소를 포함하는 다른 관능기가 존재함을 확인할 수 있다.

[0182] 도 13는 제조예 1 및 비교 제조예 1에 따른 반쪽 셀의 CV 커브(50 $mVs^{-1}$ scan rate)이다. 도 13으로부터 제조예 1의 반쪽 셀은 고다공성 흑연질 탄소를 포함하기 때문에, 활성 탄소를 포함하는 비교 제조예 1보다 전기화학적 특성이 우수함을 확인할 수 있다. 즉, 고다공성 흑연질 탄소가 활성 탄소보다 우수한 음극 재료임을 확인할 수 있다.

[0183] 도 14는 제조예 1에 따른 반쪽 셀의 scan rate(scan rate 범위: 10 내지 200 mV $s^{-1}$)에 따른 CV 커브이다. 도 14를 보면, scan rate가 200 mV $s^{-1}$인 경우에도 그래프가 거의 직사각형에 가까운 모양을 하고 있음을 확인할 수 있다.

[0184] 도 15는 제조예 1에 따른 반쪽 셀의 current density에 따른 Galvanostatic charge-discharge profile 이다. 도 15를 보면, 그래프가 역 V자 모양을 하고 있음을 확인할 수 있다. 특히, 전류 밀도가 20 A $g^{-1}$까지 올라간 경우에도, 비정전용량이 384 F $g^{-1}$의 값을 가진다는 점으로부터, 제조예 1에 따른 반쪽 셀은 방전 속도에 따른 성능이 매우 우수함을 확인할 수 있다. 이는 상기 고다공성 흑연질 탄소가 넓은 표면적 및 메조포러스 구조를 가지기 때문이다. 또한, 도시하지는 않았으나, 충방전 동안 제조예 1에 따른 반쪽 셀은 IR drop이 크지 않은데, 이는 상기 고다공성 흑연질 탄소의 전기 전도성이 우수하기 때문이다.

[0185] 도 16은 제조예 1에 따른 반쪽 셀의 사이클 안정성을 나타낸 그래프이다. 상기 도 16으로부터 제조예 1에 따른 반쪽 셀은 사이클 횟수가 1500 사이클이 되어도 초기 비정전용량과 1500 사이클 이후의 비정전용량이 크게 차이가 나지 않음을 확인할 수 있다. 즉, 사이클이 진행되는 동안에도 비정전용량이 유지됨을 알 수 있으며, 이로부터 고다공성 흑연질 탄소의 모폴로지(morphology)는 사이클이 진행되어도 유지됨을 확인할 수 있다.

[0186] 도 17은 하소 온도에 따른 $Ni_2P_2O_7$의 XRD(X-ray diffraction) 그래프이다. 상기 도 17을 보면, 하소 온도가 800℃일 때 형성되는 pure phase $Ni_2P_2O_7$가 JCPDS card number 74-1604과 상응함을 확인할 수 있다. 그러나, 하소 온도가 600℃이거나 하소하지 않은 경우에는 아무런 변화가 관측되지 않았다. 이는 하소 온도가 800℃일 때, pure 단사 phase(monoclinic phase) $Ni_2P_2O_7$은 B21/c 공간 그룹과 함께 형성됨을 보여주는 것이다.

[0187] 도 18 및 도 19는 각각 독립적으로 합성예 2에 따른 $Ni_2P_2O_7$의 FE-SEM 사진이고, 도 20은 합성예 2에 따른 $Ni_2P_2O_7$의 TEM 사진이다. 이로부터 상기 $Ni_2P_2O_7$은 균일한 그레인 유사 모폴로지(grain-like morphology)를 갖는 집합 입자이며, 200 nm 내지 300nm의 입경을 가짐을 알 수 있다.

[0188] 도 21은 합성예 2에 따른 $Ni_2P_2O_7$의 energy-dispersive X-ray(EDX) pattern을 나타낸 그래프이다. 상기 도 21로부터 $Ni_2P_2O_7$ 화합물은 Ni 원소, P 원소 및 O 원소를 가짐을 확인할 수 있다. 상기 energy-dispersive X-ray(EDX) 데이터는 Cu-K? 방사선이 장착된 Bruker D8 Advance 회절계(Diffractometer)를 사용하여 측정된 것이고, 회절계 모노그로메이터(diffractometer monochromator)는 40 kV 및 30 mA에서 작동시킨 것으로, 상기 도 21의 Cu는 Cu 그리드(Cu grid) 때문에 존재하는 것이다. 합성예 2에 따른 $Ni_2P_2O_7$의 EDX 데이터를 표로 정리하면 하기 표 2와 같다.

표 2

[0190]

| 원소 | 원자 (%) | 중량% |
|---|---|---|
| Ni | 12.8 | 24.73 |
| P | 15.9 | 16.07 |
| O | 57.2 | 29.96 |
| Cu | 14.1 | 29.24 |
| Total | 100 | 100 |

[0192] 도 22는 합성예 2에 따른 $Ni_2P_2O_7$의 원소 맵핑(elemental mapping) 사진이며, 도 23 내지 도 25는 각각 Ni, P, O 원자의 맵핑 사진이다. 상기 도 22로부터도 $Ni_2P_2O_7$ 화합물은 Ni 원소, P 원소 및 O 원소를 가짐을 확인할 수 있다.

[0193] 도 26은 합성예 2에 따른 $Ni_2P_2O_7$의 질소 흡탈착 등온선을 보여주는 그래프이다. 상기 도 26으로부터 상기 $Ni_2P_2O_7$의 비표면적은 6 $m^2 g^{-1}$이며, 기공(mesopores)의 평균 너비는 11nm임을 확인할 수 있다(BJH method).

[0194] 도 27은 제조예 2에 따른 반쪽 셀의 사이클에 따른 CV 커브(5 $mVs^{-1}$ scan rate)이다. 상기 도 27에서 산화 피크는 0.45V에서 관측되고, 환원 피크는 0.33V에서 관측됨을 확인할 수 있다. 또한, 첫번째 사이클에서 피크 전류값(peak current value)이 5mA이고, 사이클이 계속될수록 상기 피크 전류값은 70mA까지 상승하는 것을 확인할 수 있다. 사이클에 따라 상기 피크 전류값이 상승하는 것은, $Ni_2P_2O_7$를 포함하는 전극 재료(양극 재료)가 활성화되고 있음을 의미하는 것이다.

[0195] 도 28은 제조예 2에 따른 반쪽 셀의 scan rate에 따른 CV 커브이다. 상기 도 28에서 산화 피크 및 환원 피크는 높은 scan rate에서 빠르게 재생됨을 확인할 수 있다.

[0196] 도 29는 제조예 2에 따른 반쪽 셀의 current density에 따른 Galvanostatic charge-discharge profile 이다. 상기 도 29에서, 커브는 0.45V 내지 0.33V 지역에서 안정적임을 확인할 수 있는데, 이는 하기 반응식 1로 표시되는 가역 산화환원 반응이 일어나기 때문이다.

[0198] [반응식 1]

[0199] $Ni_2P_2O_7 + 2\ OH^- \leftrightarrow Ni_2P_2O_7(OH^-)_2 + 2\ e^-$

[0201] 합성예 2에 따른 $Ni_2P_2O_7$은 전류밀도가 2 A $g^{-1}$인 경우 최대 비정전용량(1893 F $g^{-1}$)을 나타내고, 이는 다른 니켈계 이중 금속 산화물(예컨대, Ni-Co oxide (1846 F $g^{-1}$), $NiMoO_4$ (1517 F $g^{-1}$), $NiWO_4$ (586.2 F $g^{-1}$), $NiCo_2O_4$ (895 F $g^{-1}$), $NaNiPO_4$ (368 F $g^{-1}$), $Na_4Ni_3(PO_4)_2P_2O_7$ (584 F $g^{-1}$) 등)보다 높은 값이다. 가장 높은 전류밀도인 10 A $g^{-1}$에서도 용량이 1157 F $g^{-1}$이며, 이로부터 합성예 2에 따른 $Ni_2P_2O_7$은 전기화학적 특성이 매우 우수함을 확인할 수 있다.

[0202] 도 30은 제조예 2에 따른 반쪽 셀의 사이클 안정성을 나타낸 그래프이다. 상기 도 30으로부터 사이클이 계속되어도 초기 용량(1863 F $g^{-1}$)이 거의 유지됨을 확인할 수 있다.

[0203] $Ni_2P_2O_7$는 상기 고다공성 흑연질 탄소와는 달리 사이클이 진행되는 동안 $OH^-$이 양극에 삽입되면서, 모폴로지(morphology)가 그레인-유사 모폴로지에서 다공성 플레이크-유사 모폴로지(porous flake-like morphology)로 변한다.

[0204] 도 31은 실시예 1에 따른 에너지 저장 장치를 나타낸 그림이다. 구체적으로, 실시예 1에 따른 하이브리드 슈퍼캐퍼시터의 양극에서 일어나는 반응은 상기 반응식 1과 같고, 음극에서 일어나는 반응은 하기 반응식 2와 같다.

[0206] [반응식 2]

[0207] 고다공성 흑연질 탄소 + $xNa^+$ + $xe^-$ ↔ 고다공성 흑연질 탄소 ($xe^-$) || $xNa^+$

[0209] 도 32는 실시예 1에 따른 에너지 저장 장치의 scan rate에 따른 CV 커브이다. 상기 도 32를 보면 충방전 커브가 거의 대칭인 모습을 보이는데, 이는 $OH^-$의 삽입에 기인한다.

[0210] 도 33은 실시예 1에 따른 에너지 저장 장치의 current density에 따른 Galvanostatic charge-discharge profile 이다. 상기 도 33을 보면, 전류 밀도가 커질수록 역 V자 모양의 그래프를 확인할 수 있다. 이로부터, 충전/방전 시 우수한 coulombic 효율을 확인할 수 있다.

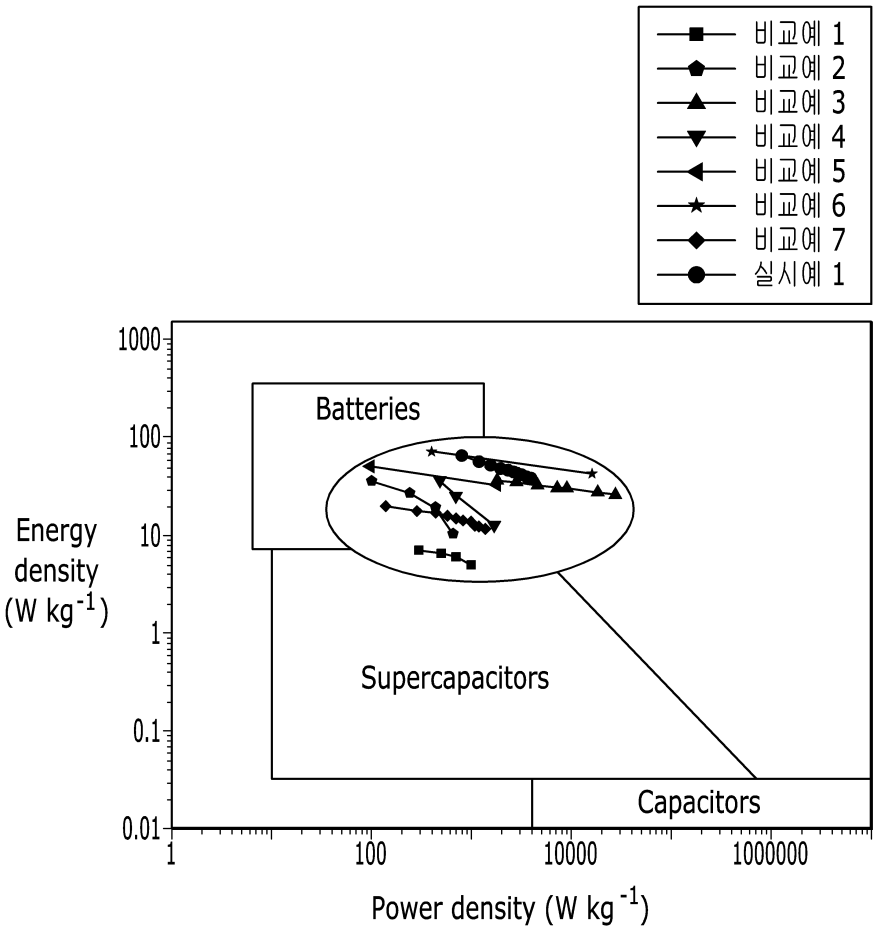
[0211] 도 34는 실시예 1에 따른 에너지 저장 장치의 사이클 특성을 나타내는 그래프이다. 상기 도 34로부터 1500 사이클이 지나도 초기와 비교하여 용량 유지율이 85%가 됨을 확인할 수 있다. 즉, 실시예 1에 따른 에너지 저장 장치(하이브리드 슈퍼 캐퍼시터)는 우수한 용량 유지율을 가짐을 확인할 수 있다.

[0212] 도 35는 실시예 1에 따른 에너지 저장 장치의 Ragone plot 이다. 상기 도 35로부터 실시예 1에 따른 에너지 저장 장치(하이브리드 슈퍼 캐퍼시터)는 우수한 안정성, 경제성 및 친환경성을 가짐을 확인할 수 있다.

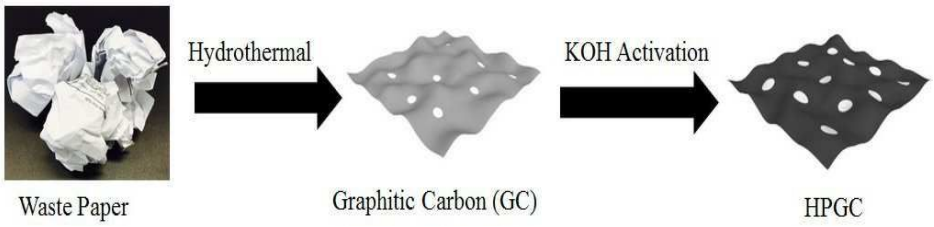
[0214] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

## 도면

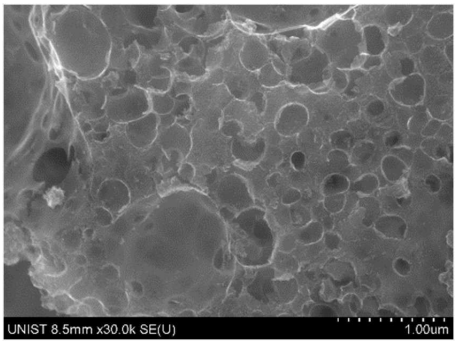
### 도면1



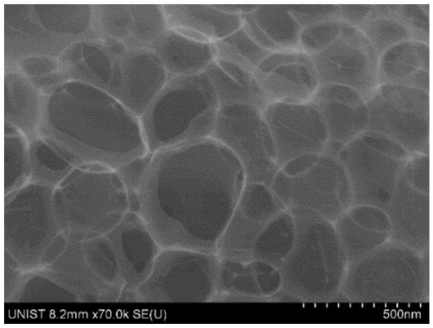
도면2



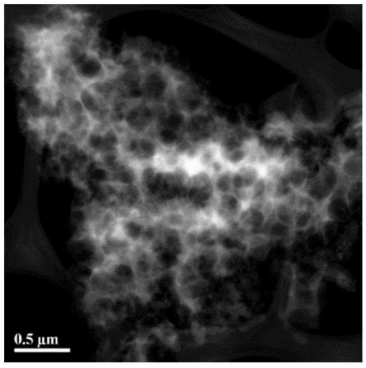

도면3



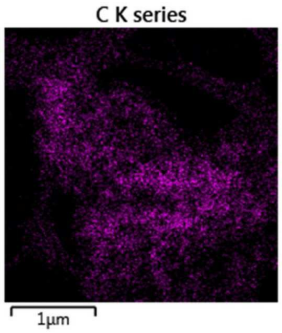

도면4



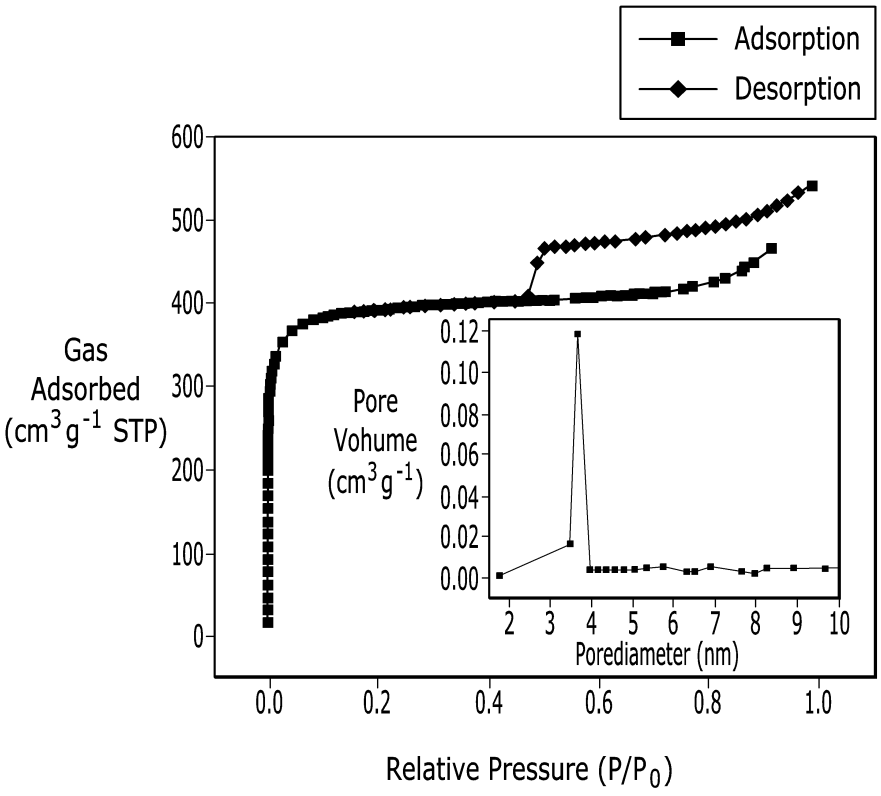

도면5



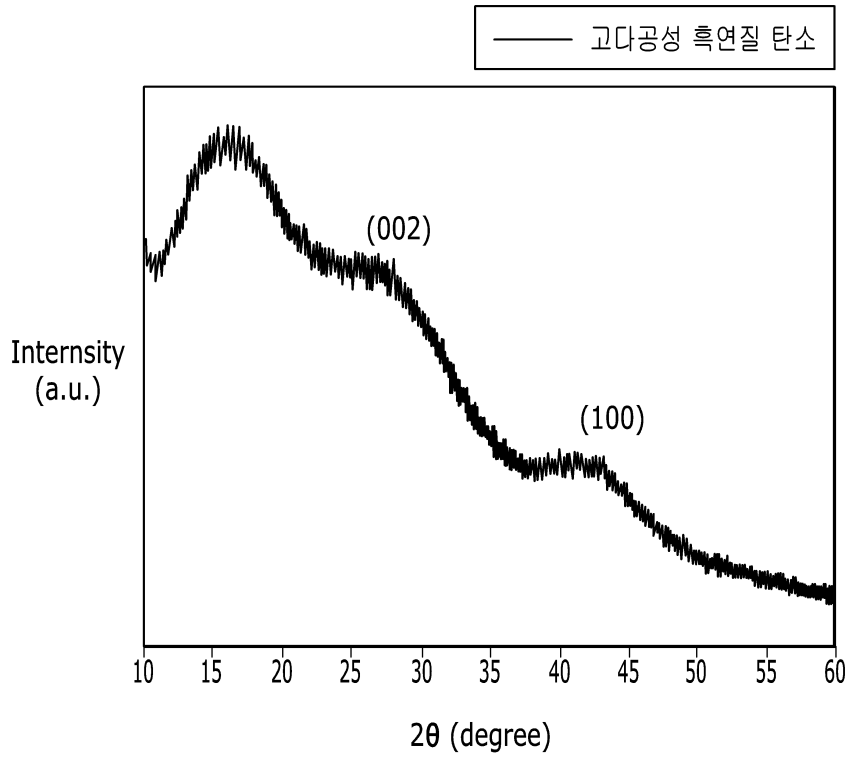
도면6


C K series
1μm

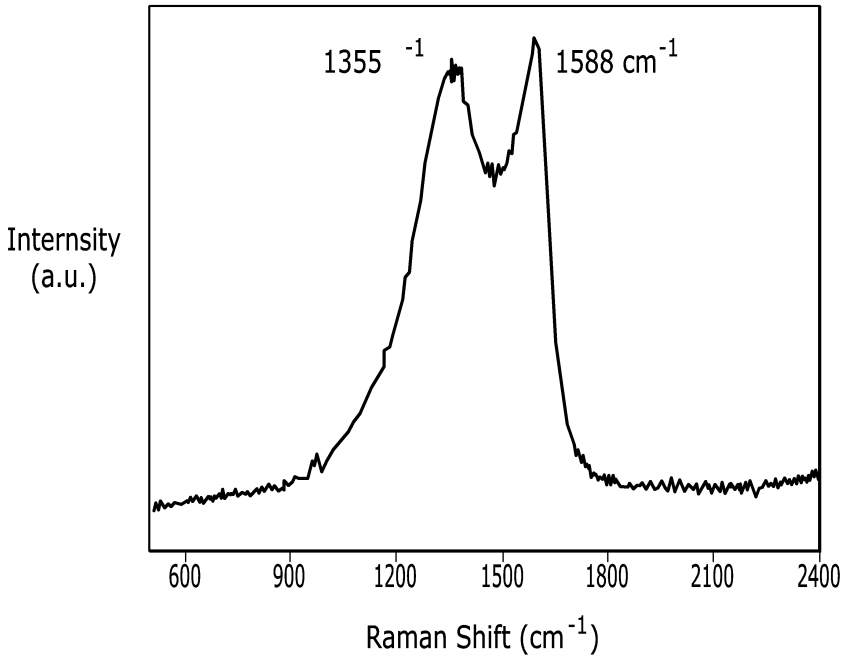
도면7


Adsorption
Desorption
Gas Adsorbed (cm3g-1 STP)
Pore Vohume (cm3g-1)
Porediameter (nm)
Relative Pressure (P/P0)

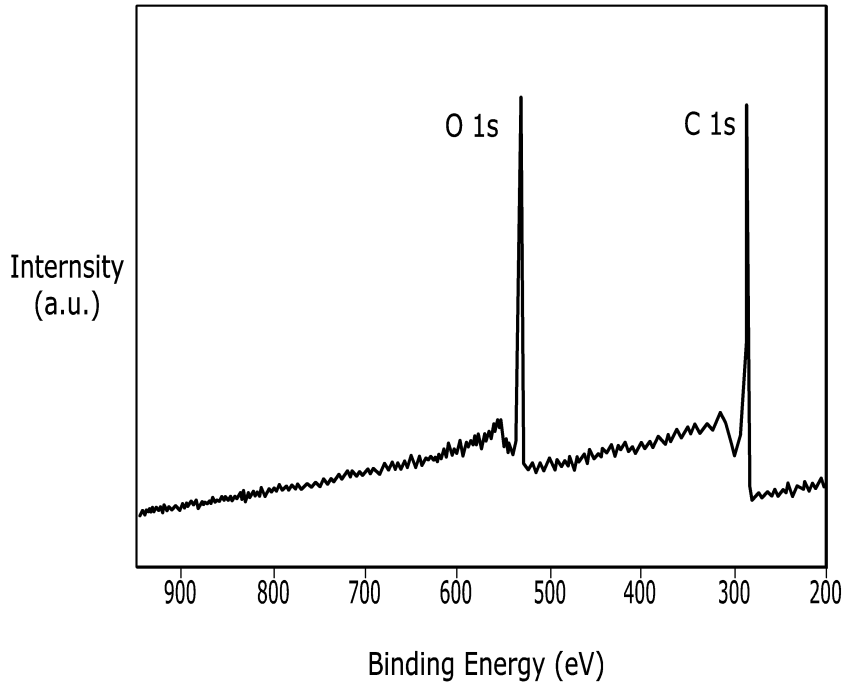
도면8


고다공성 흑연질 탄소
(002)
(100)
Internsity
(a.u.)
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2θ (degree)

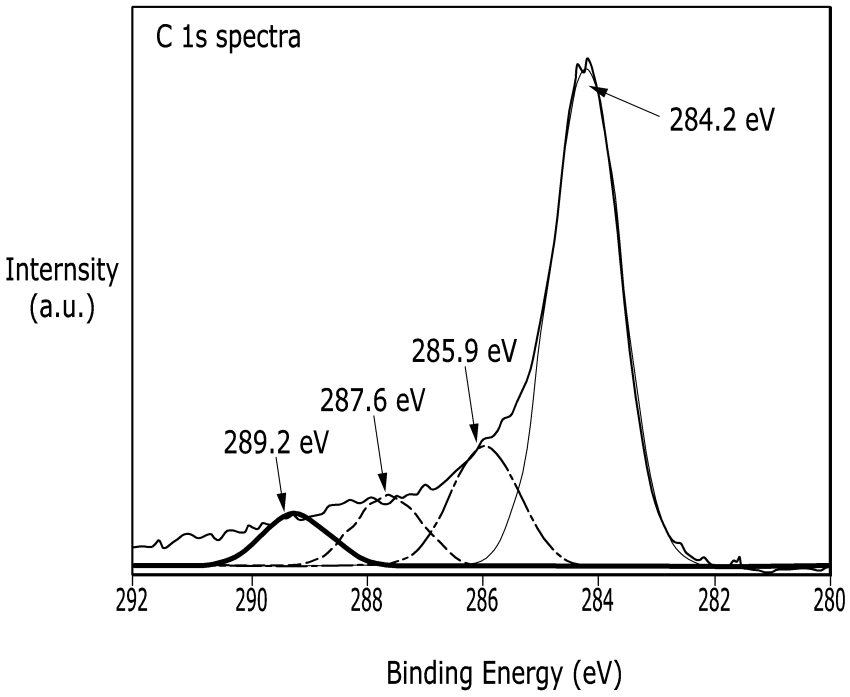
도면9


1355 -1
1588 cm-1
Internsity
(a.u.)
600
900
1200
1500
1800
2100
2400
Raman Shift (cm-1)

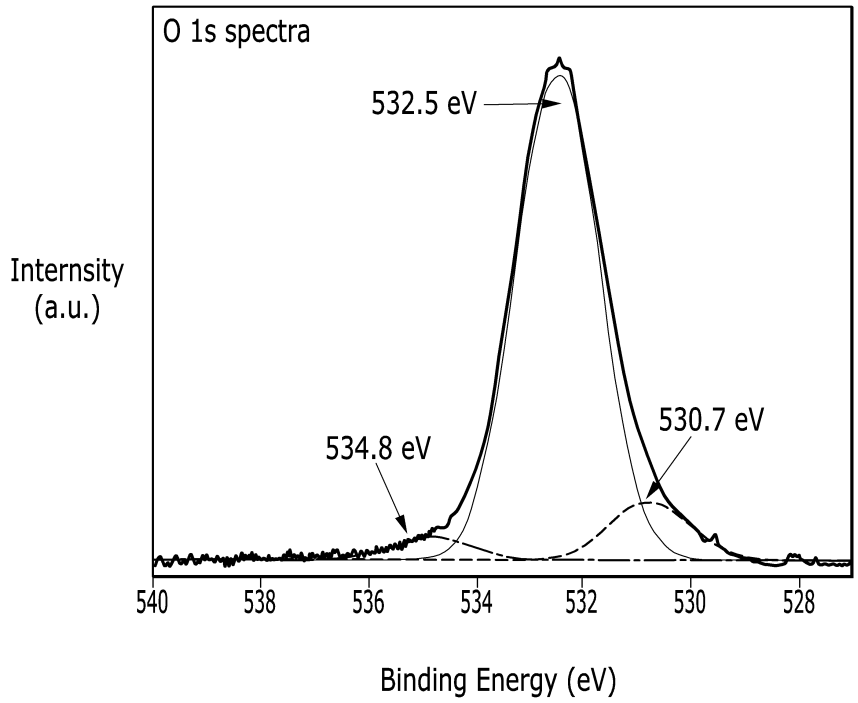
도면10


O 1s
C 1s
Internsity
(a.u.)
900
800
700
600
500
400
300
200
Binding Energy (eV)

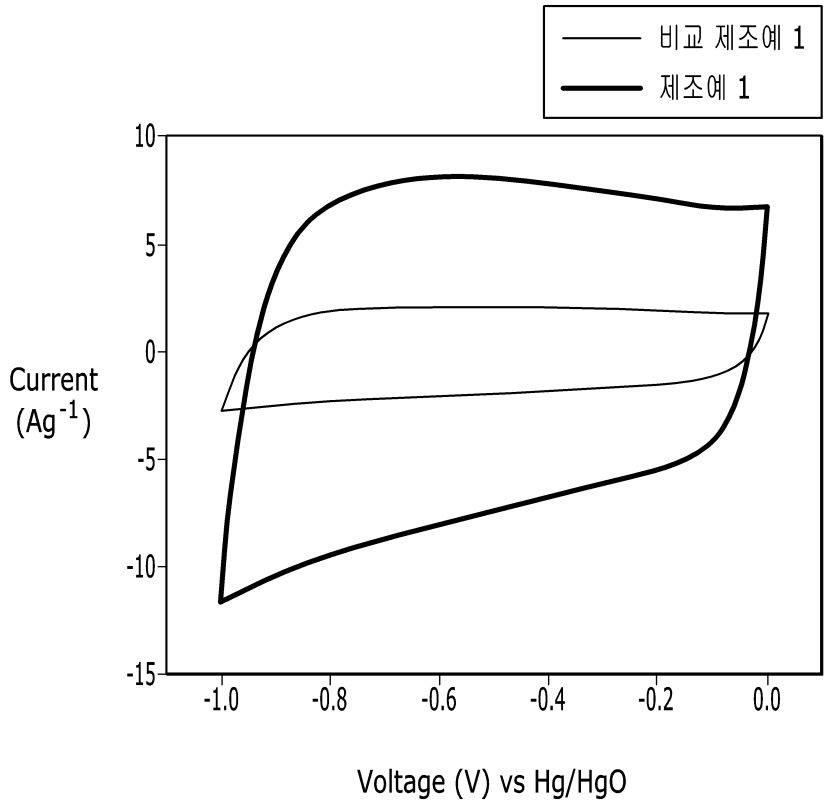
도면11


C 1s spectra
284.2 eV
285.9 eV
287.6 eV
289.2 eV
Internsity
(a.u.)
292
290
288
286
284
282
280
Binding Energy (eV)

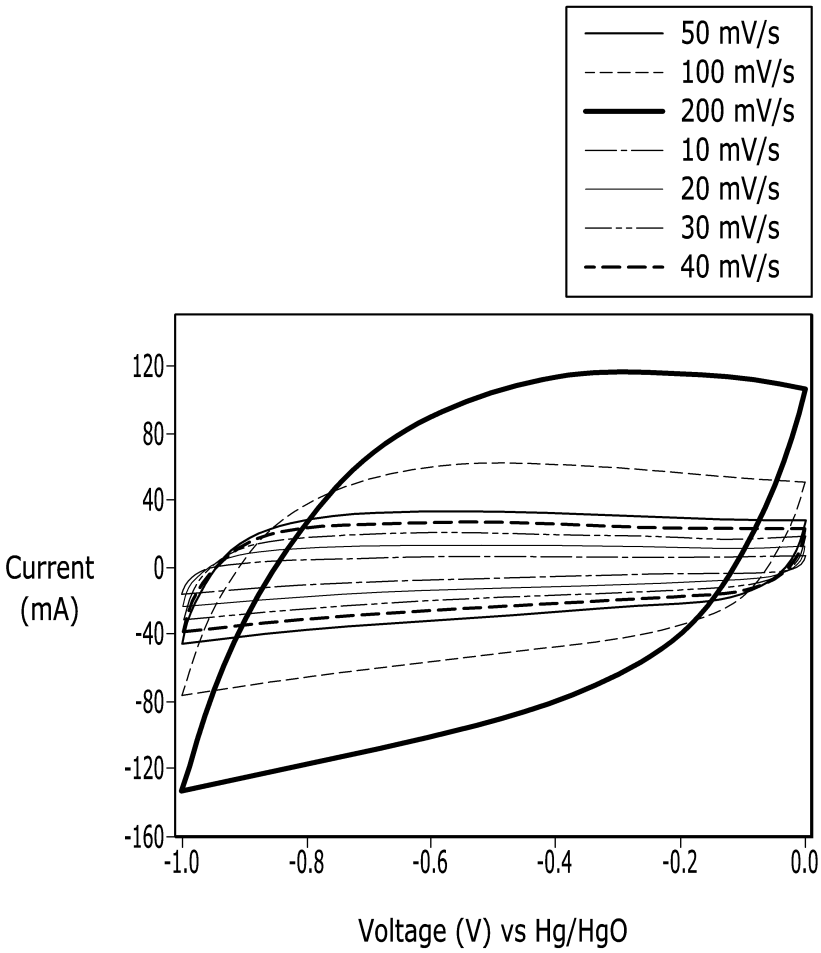
도면12


O 1s spectra
532.5 eV
534.8 eV
530.7 eV
Internsity
(a.u.)
540
538
536
534
532
530
528
Binding Energy (eV)

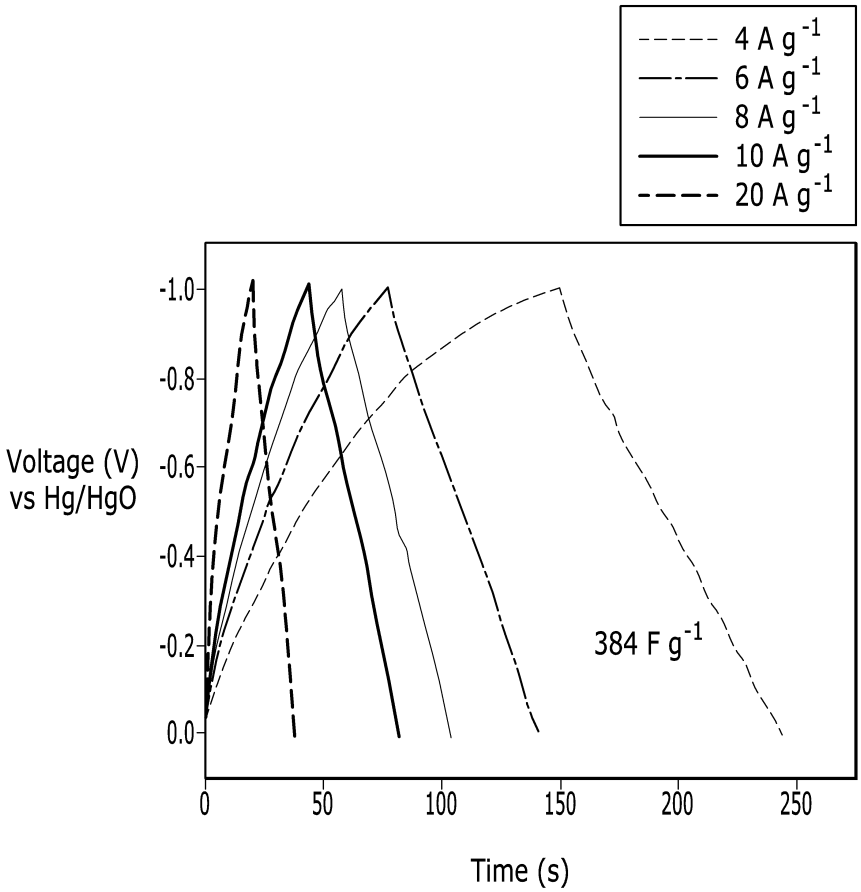
도면13


비교 제조예 1
제조예 1
10
5
0
-5
-10
-15
Current
(Ag-1)
-1.0
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
Voltage (V) vs Hg/HgO

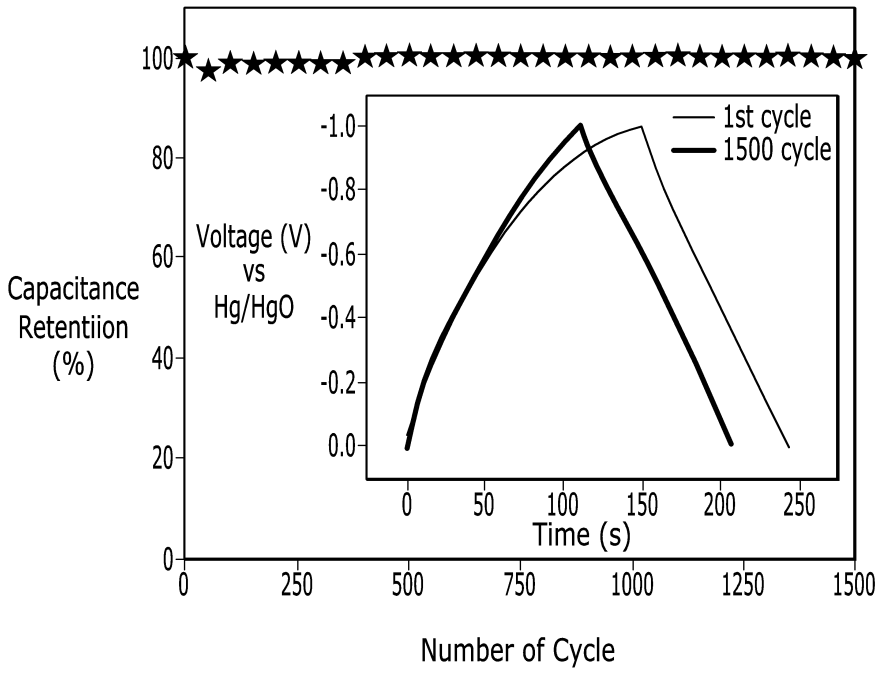
도면14


50 mV/s
100 mV/s
200 mV/s
10 mV/s
20 mV/s
30 mV/s
40 mV/s
Current
(mA)
120
80
40
0
-40
-80
-120
-160
-1.0
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
Voltage (V) vs Hg/HgO

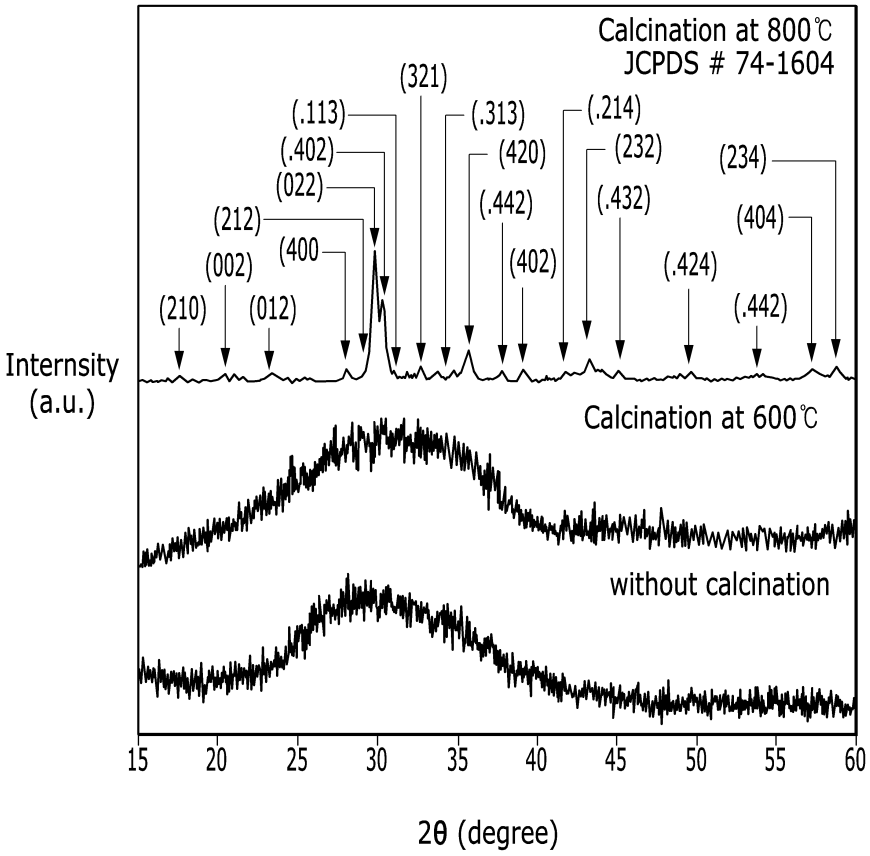
도면15


4 A g -1
6 A g -1
8 A g -1
10 A g -1
20 A g -1
Voltage (V) vs Hg/HgO
-1.0
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
0
50
100
150
200
250
384 F g -1
Time (s)

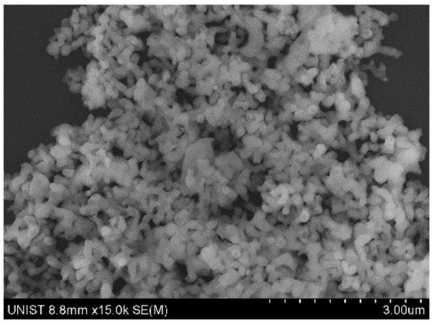
도면16


Capacitance Retentiion (%)
100
80
60
40
20
0
0
250
500
750
1000
1250
1500
Number of Cycle
Voltage (V) vs Hg/HgO
-1.0
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
0
50
100
150
200
250
Time (s)
1st cycle
1500 cycle

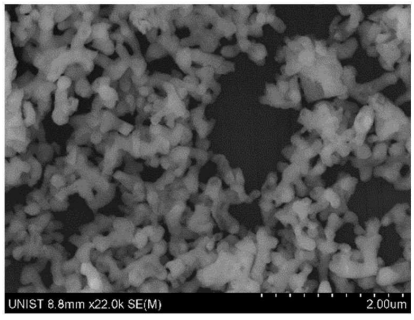
도면17



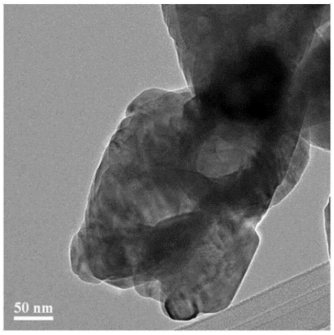

도면18



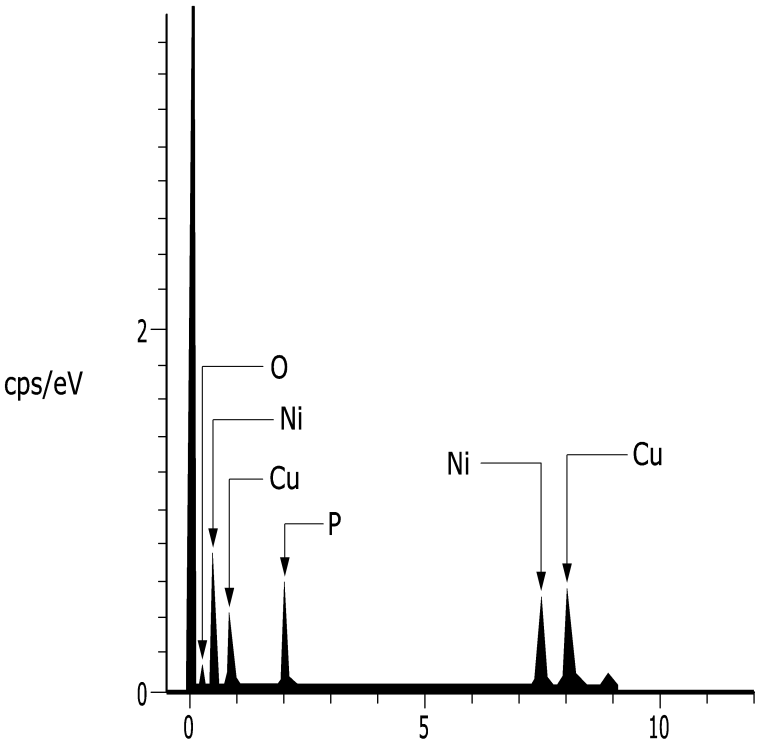

도면19



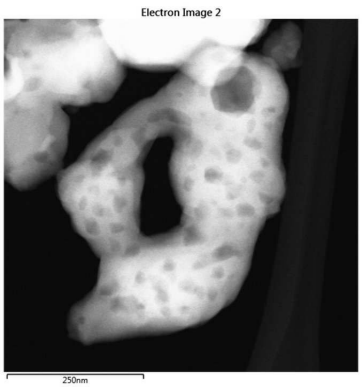
도면20



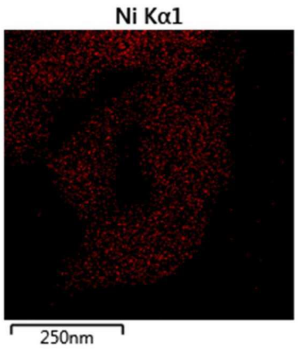

도면21



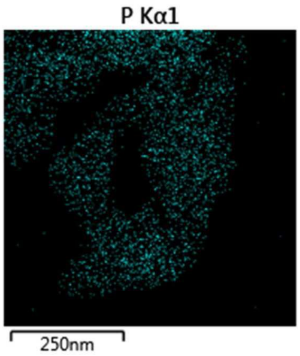

도면22



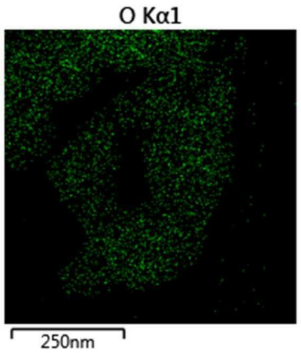
도면23



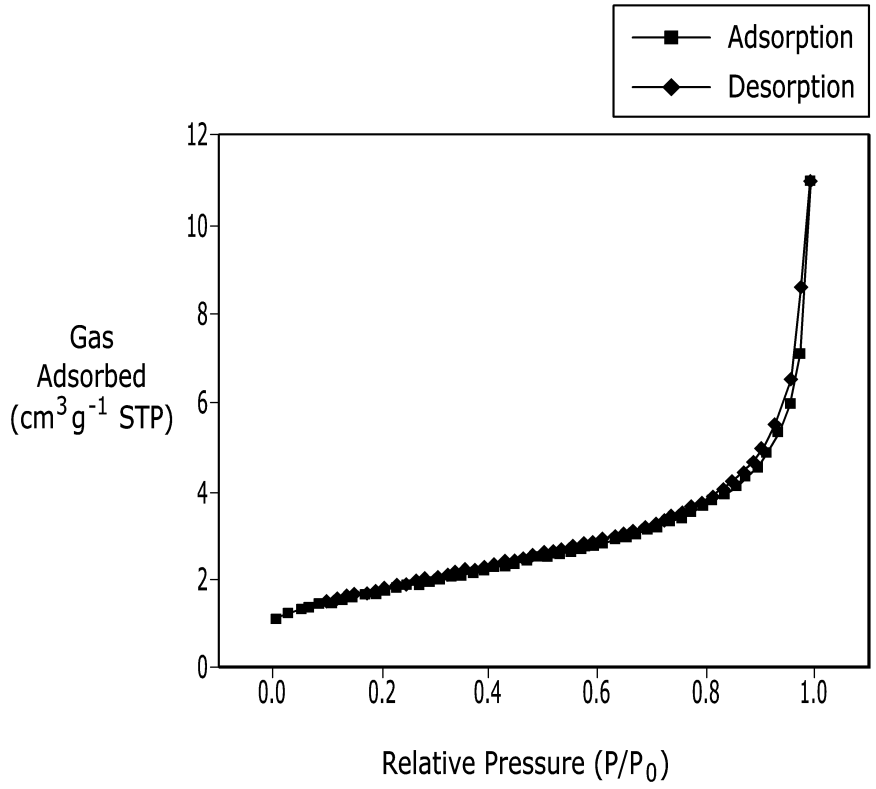

도면24



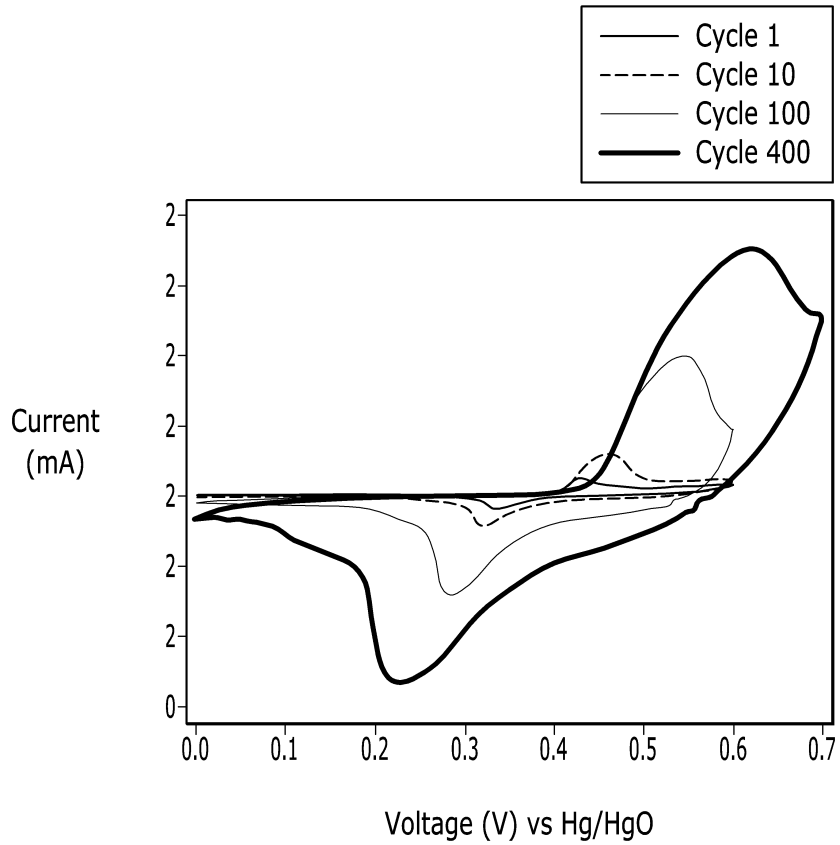

도면25



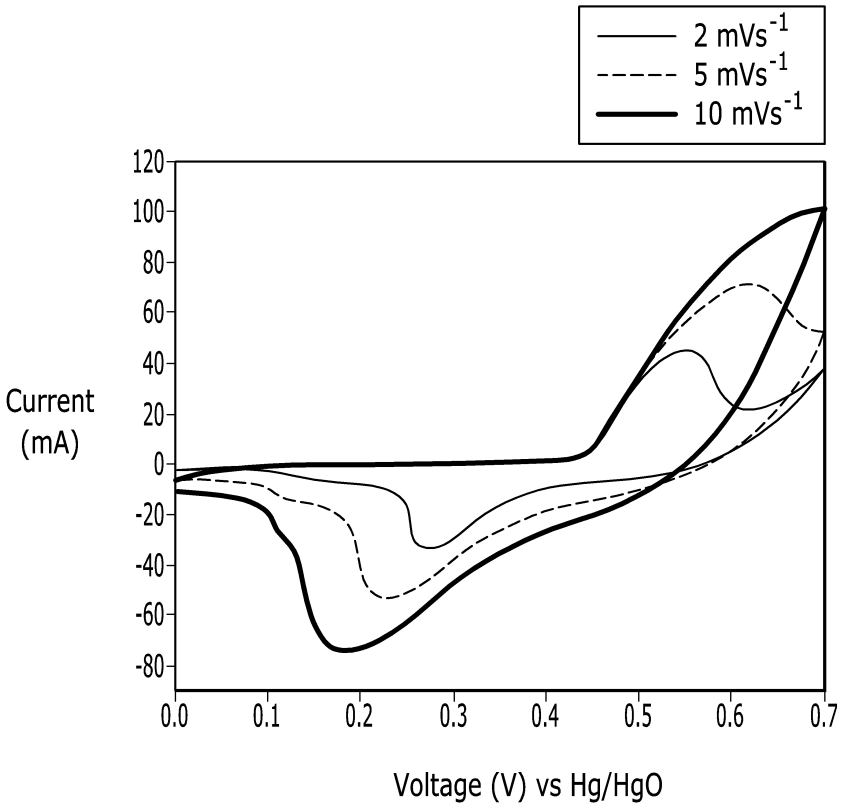
도면26


Adsorption
Desorption
Gas Adsorbed ($cm^3 g^{-1}$ STP)
0
2
4
6
8
10
12
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Relative Pressure ($P/P_0$)

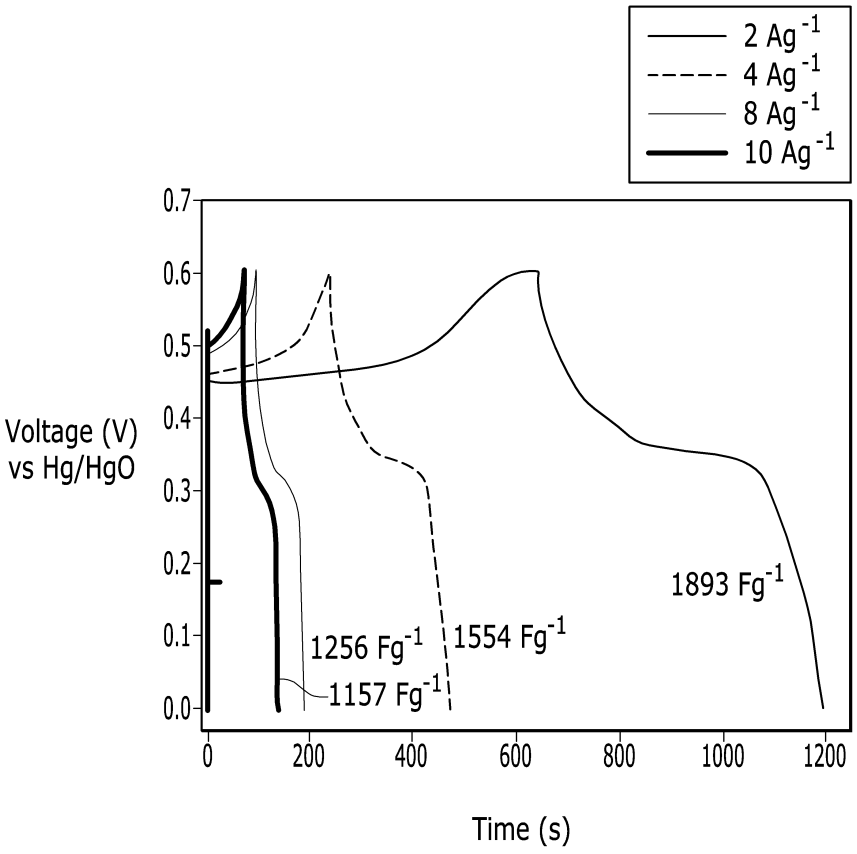
도면27


Cycle 1
Cycle 10
Cycle 100
Cycle 400
Current (mA)
0
2
2
2
2
2
2
2
2
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
Voltage (V) vs Hg/HgO

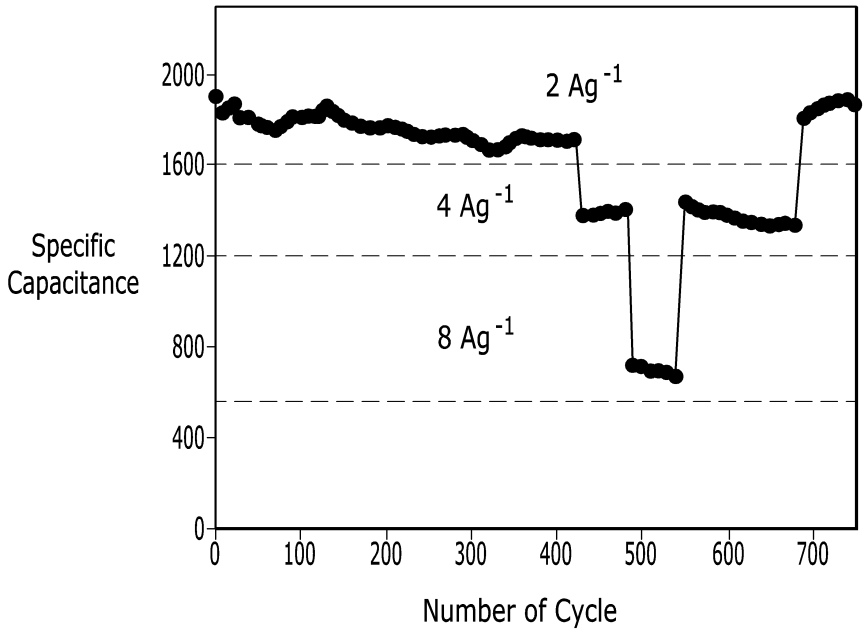
도면28


2 mVs-1
5 mVs-1
10 mVs-1
Current (mA)
120
100
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
Voltage (V) vs Hg/HgO

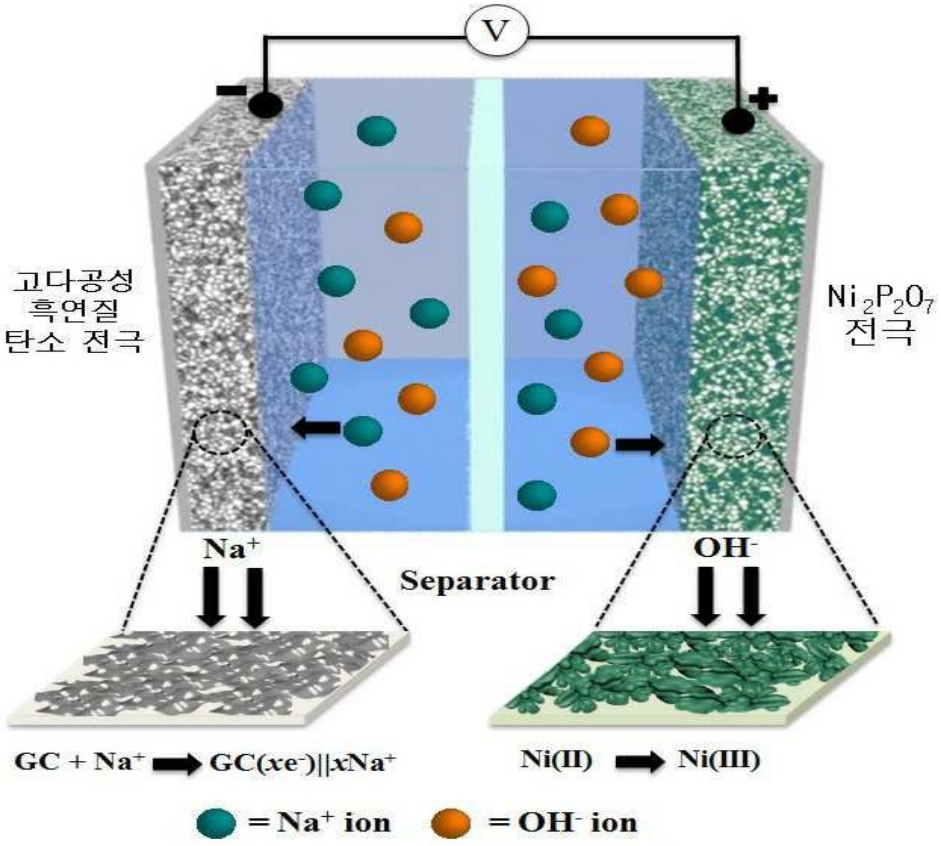
도면29


2 Ag -1
4 Ag -1
8 Ag -1
10 Ag -1
Voltage (V)
vs Hg/HgO
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
0
200
400
600
800
1000
1200
1893 Fg-1
1554 Fg-1
1256 Fg-1
1157 Fg-1
Time (s)

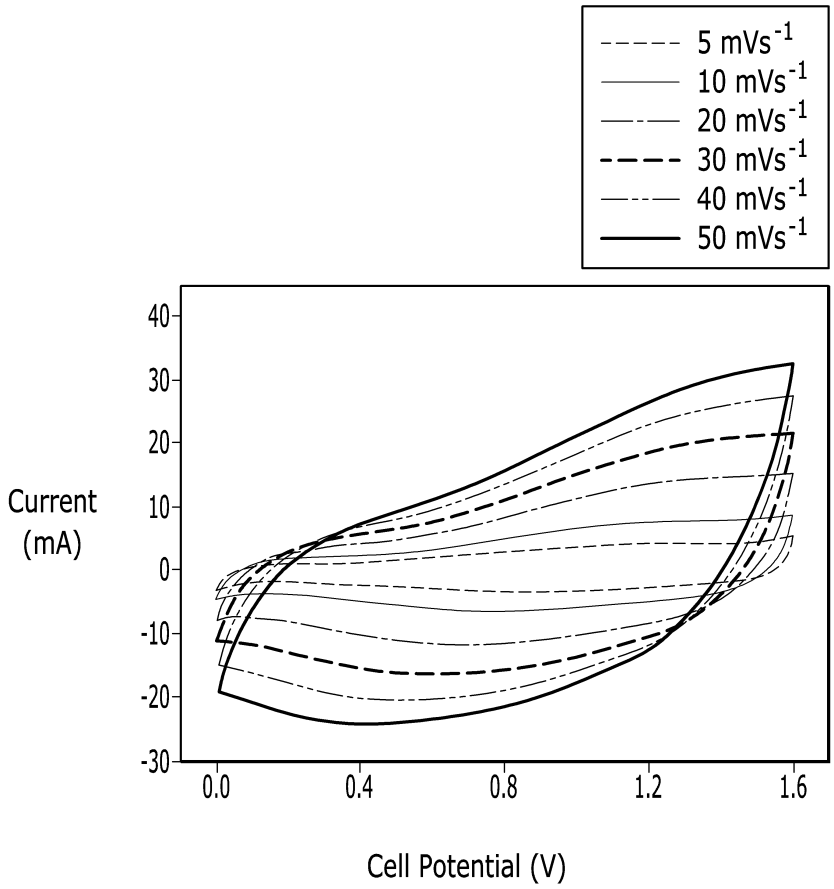
도면30


Specific
Capacitance
2000
1600
1200
800
400
0
0
100
200
300
400
500
600
700
2 Ag -1
4 Ag -1
8 Ag -1
Number of Cycle

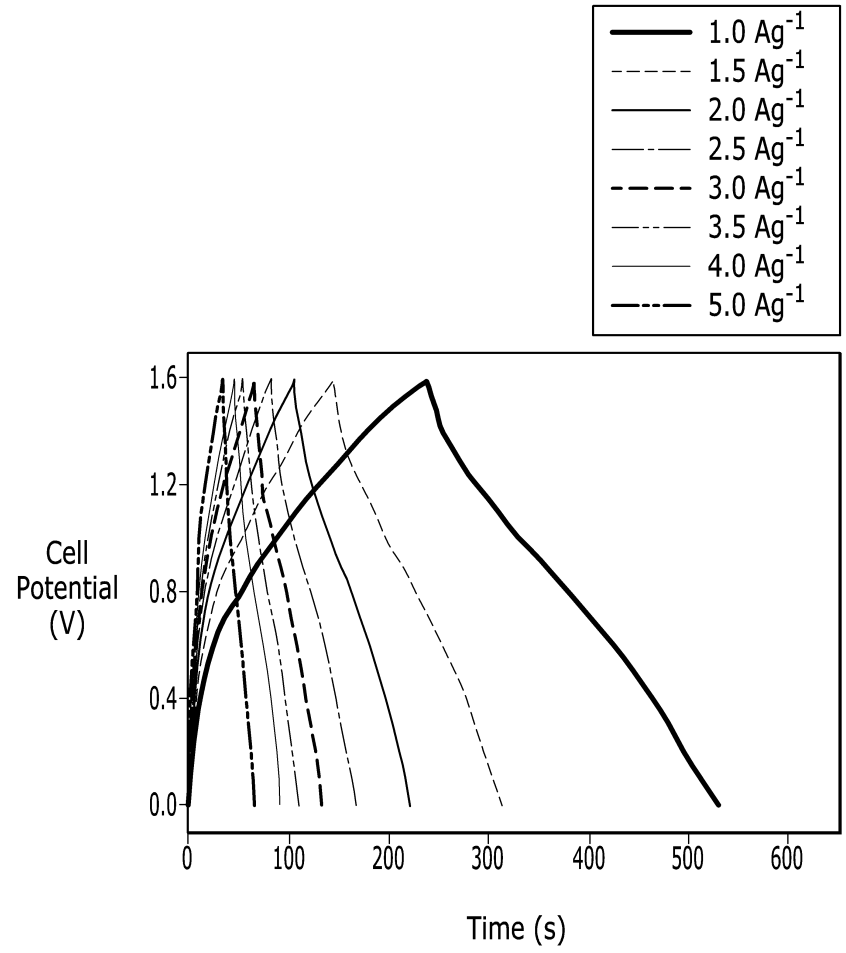
도면31


V
고다공성
흑연질
탄소 전극
$Ni_2P_2O_7$
전극
$Na^+$
Separator
$OH^-$
GC + $Na^+$ → GC($xe^-$)||$xNa^+$
Ni(II) → Ni(III)
= $Na^+$ ion
= $OH^-$ ion

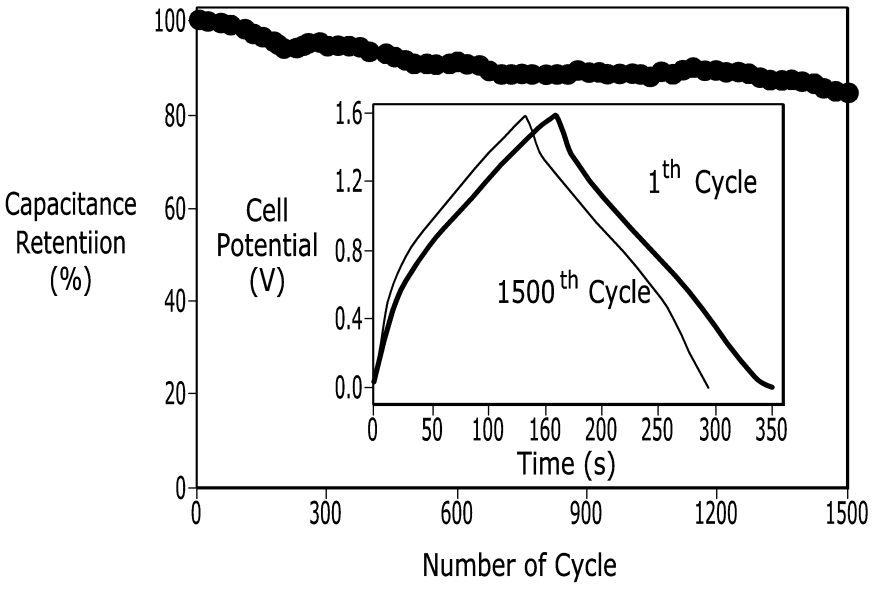
도면32


5 mVs-1
10 mVs-1
20 mVs-1
30 mVs-1
40 mVs-1
50 mVs-1
Current (mA)
40
30
20
10
0
-10
-20
-30
0.0
0.4
0.8
1.2
1.6
Cell Potential (V)

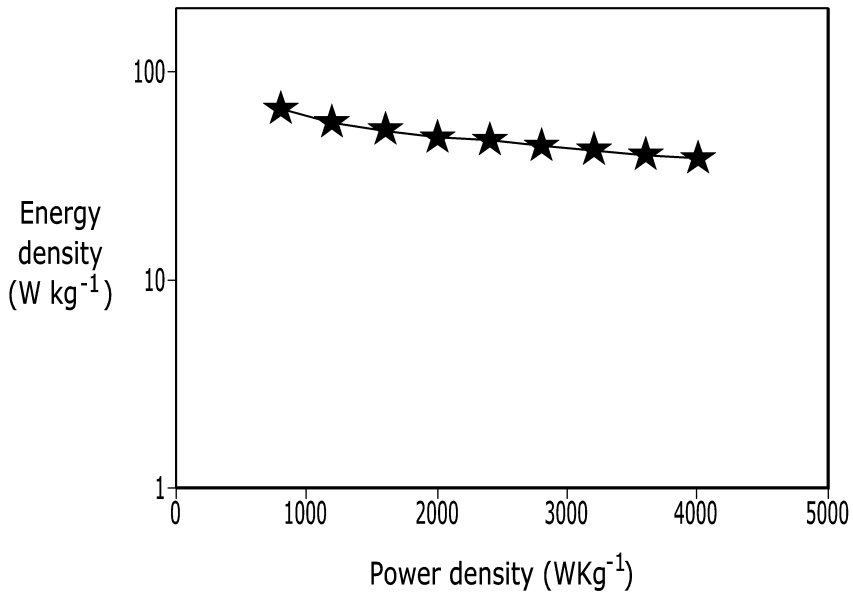
도면33


1.0 Ag-1
1.5 Ag-1
2.0 Ag-1
2.5 Ag-1
3.0 Ag-1
3.5 Ag-1
4.0 Ag-1
5.0 Ag-1
Cell Potential (V)
0.0
0.4
0.8
1.2
1.6
0
100
200
300
400
500
600
Time (s)

도면34


Capacitance Retentiion (%)
100
80
60
40
20
0
0
300
600
900
1200
1500
Number of Cycle
Cell Potential (V)
1.6
1.2
0.8
0.4
0.0
0
50
100
160
200
250
300
350
Time (s)
1th Cycle
1500th Cycle

도면35


100
10
1
Energy
density
(W kg-1)
0
1000
2000
3000
4000
5000
Power density (WKg-1)