

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
H01G 9/042

(11) 공개번호 특2001-0106487
(43) 공개일자 2001년11월29일

(21) 출원번호 10-2001-7003767
(22) 출원일자 2001년03월23일
 번역문제출일자 2001년03월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US1998/20320 (87) 국제공개번호 W/O 2000/19461
(86) 국제출원출원일자 1998년09월28일 (87) 국제공개일자 2000년04월06일
(81) 지정국 국내특허 : 오스트레일리아 캐나다 일본 대한민국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스

(71) 출원인 하이퍼리온 커털리시스 인터내셔널 인코포레이티드
미국 매사추세츠 02138 캠브리지 스미스 플레이스 38
(72) 발명자 뉴춘-밍
미국매사추세츠02173렉싱턴포틀러애버뉴81
(74) 대리인 차윤근

심사청구 : 있음

(54) 전기화학적 축전기용 피브릴 합성 전극

요약

탄소 나노섬유(피브릴)와 전기화학적 활성물질을 포함하는 합성전극을 전기화학적 축전기에 사용하기 위하여 제공한다. 피브릴 합성 전극은 높은 전도성, 활성물질의 개선된 효율, 높은 안정성, 쉬운 공정 및 증가된 축전기 기능을 나타낸다. 전기화학적 축전기용 합성 전극의 생성방법 또한 제공된다.

도표도

도2

색인어

탄소 나노섬유, 피브릴, 합성 전극, 축전기, 전기화학적 활성물질, 전기화학적 축전기

명세서

기술분야

본원출원은 일반적으로 전기화학적 축전기에 관한 것이고, 더욱 특별하게 전기화학적 축전기용 피브릴 합성 전극에 관한 것이다.

배경기술

본원출원에서 여러 공지 문헌들이 인용된다. 이 인용문헌들은 본원발명과 관련된 기술의 상황을 설명하며, 인용문헌으로 본원에서 언급된다.

전기화학적 축전기(ECs)는 전자산업 분야에서 시스템 디자이너들이 그 속성과 장점에 익숙해짐에 따라 받아들여지고 있다. 전통적인 축전기와 비교해 볼 때, ECs는 매우 높은 용량, 제한된 주파수 반응, 전극의 단면에 반비례하고 전극의 두께와 직접적으로 관련이 있는 높은 동등한 연속 저항(ESR), 전압에 따른 용량, 전압에 따른 자기-충전율을 갖는다. ECs는 초기에 웨도 레이저의 추진 에너지를 크게 폭발하게 하기 위하여 개발되었다. 보족 금속 산화물 반도체 (CMOS) 기억 저장기구에서, 예를 들면 단지 1/2 입방 인치의 부피를 가진 1-패러드 EC가 니켈-칼슘 또는 리튬 전지를 대신할 수 있고, 한달간의 저장력을 제공할 수 있다. 또한 전기 수송 수단 응용에서 큰 ECs는 전지 시스템에 힘을 실을 수 있고, 따라서 전지 수명을 연장하고 수송수단의 범위를 확장할 수 있다.

축전기는 절연체에 의하여 분리된 반대로 충전된 평행한 판 사이에 전기장에 에너지를 저장한다. 축전기가 저장할 수 있는 에너지의 양은 전도판의 면적이 증가할수록, 판 사이의 거리가 감소할수록, 절연체 물질의 유전 상수(판 사이에 전기를 저장할 수 있는 능력)가 증가할수록 증가한다.

전기화학적 축전기는 일반적으로 두 하위 범주로 나눌 수 있다: 전극/전해질의 접촉면에서 두 평행한 판이 충전됨에 따라 용량이 만들어질 수 있는 이중 층 축전기와; 전극과 전해질 사이에서 넓은 잠

재적인 범위에 걸쳐 전하가 이동하는 가속전기 장치. 이 전하 이동은 전극과 전해질 사이의 1차, 2차, 3차 산화/환원 반응의 결과인 것으로 생각된다.

일반적으로 두 종류의 가속전기 물질이 있다: 금속 산화물, (즉, RuO₂, IrO₂ 및 CoO) 및 산화환원 전도성 중합체 (즉, 폴리아닐린, 폴리피롤 및 폴리티오펜). 가속전기는 높은 재료 비용과 낮은 셀 전압의 난점이 있다. 루비듐과 이리듐과 같은 많은 바람직한 금속들이 매우 비싸기 때문에 금속 산화물 축전기는 매우 고가이다. 산화환원 중합체는 상대적으로 높은 에너지 저장 용량, 낮은 비용과 긴 라이프 사이클을 가진다. 그러나, 이 전도성 중합체는 수소를 전도하는 전해질에서 좁은 실행 전압을 갖는다.

EC의 높은 체적축정의 용량 밀도(전통적인 축전기의 10에서 100배)는 큰 효과적 '판 면적'을 생성하기 위하여 다공의 전극을 사용하고 확산 이중 층에 에너지를 저장하는 것에 의하여 달성된다. 이 이중 층은 전압이 걸릴 때 고체 전극 접촉면에서 자연적으로 생성되며 약 1 nm의 두께를 갖고, 따라서 극히 작은 효과적 '판 분리'를 형성한다. 일부 ECs에서, 저장된 에너지는 고체-전극 접촉면에서 다시 발생하는 소위 '가용량(pseudocapacitance)' 효과에 의하여 실질적으로 증대된다. EC 시스템과 결합된 가속전기가 흔히 10 -100 μFcm²의 수준인 반면, 이중 층 축전기는 흔히 16-40μFcm²의 수준이다.

이중 층 축전기는 활성탄소와 같은 고표면적 전극을 전해질에 담그는 것을 기초로 한다. 분극된 이중 층은 각각의 전극에서 형성되며 이중 층 축전기를 제공한다. 탄소는 높은 표면적, A 및 원자 범위로 감소된 효과적인 d를 제공하고, 따라서 높은 용량을 제공한다.

비록 이중 층의 에너지 저장 능력이 100년전부터 인식되어왔지만, ECs의 시장을 형성하기 위하여서는 저-전류-흐름 소멸성 컴퓨터 저장의 개발이 필요로 하였다.

ECs는, 적합한 금속에서 통제된 전해질 산화과정에 의해 종종 형성되는 얇은 절연체 산화 필름을 통한 전하 분리에 의하여 에너지를 저장하는 전통적인 전해질 축전기와는 구별된다.

전통적인 전기 화학적 에너지 저장은 갈바니 셀 또는 그런 셀의 전지에서 달성된다. 에너지는 셀의 전극 사이의 전압 차이에 의하여 배가되며, 방전시에 전지에서 일어날 수 있는 화학적 산화환원 변화와 결합되는 전하에 상응한다. 방전과정은 반응물의 몰당 패러데이 또는 전자의 특정 수의 흐름과 결합된 셀 내의 순수 화학반응과 관련된다.

산화환원 반응과 같은 전기화학적 반응이 전극에서 또는 근처에서 일어난다면, 용량은 더욱 증가될 수 있다. 이 증가된 용량은 때때로 '가용량'으로 용어화되고, 생성된 장치는, 정확하게는 전기화학적 축전기이지만, 비공식적으로 가속전기로 불리어진다. 전기화학적 축전기는 순수한 이중-층 축전기와는 다른 주기의 전압기록, 패러다의 신호를 나타내는 가용량을 갖는다.

전기화학 축전기를 위한 산화환원 시스템이, 특히 산화루비듐수화물 (RuO₂ · xH₂O), 알려져왔다(Zheung, Z.P.and Jow, T.R., '전기화학적 축전기를 위한 새로운 전하 저장 기작', J. Electrochem. Soc., , L6(1995)), 그러나 높은 비용과 제한된 주기 수명이 상기 물질의 상업적 이용의 계속적인 장애물이었다. 용량의 패러다의 성분이 클수록, 방전곡선과 수명이 축전기의 것이기 보다는 전지의 것에 더 가까워진다. 한편, 전기 수송수단에 적합한 고효율을 얻고자 하는 특유의 목표는 알려진 또는 제안된 전극 물질을 사용하는 순수한 이중 층 축전기에 의하여서는 달성될 수 없다(Eisenmann, E.T., '탄소-기재 초축전기의 고안 규칙과 현실성 확인', SAND95-0671 · UC-400 1995, 4).

ECs는 전지의 에너지 밀도에 접근하지 않는다. 주어진 응용된 전압에 대하여, 주어진 전하와 결합되어 가능하게 저장된 에너지는 같은 전하를 통과시키는 상응하는 전지 시스템에 저장될 수 있는 양의 반이다. 이 차이는 두-상 시스템과 관련된 이상적인 전지 반응에서는 전하 일정한 전위에서 축적될 수 있음에 비해, 축전기에서는 전압과 전하가 계속하여 증강되는 축전기로 전하가 통과되어야 한다는 점에서 기인한다. 이것은 축전기에 저장되는 에너지가, 다른 조건은 모두 동일하고 이상적인 상태에서, 같은 전하와 전압에서 전지에 저장되는 양에 반이 되는 이유이다.

그럼에도 불구하고, ECs는 매우 매력적인 동력원이다. 전지와 비교하여, 유지를 필요로 하지 않고, 매우 높은 주기-수명을 가지고 있으며, 매우 단순한 충전회로를 가지고 있고, '기억 효과'를 겪지 않으며, 일반적으로 더 안전하다. 화학적이기보다는 물리적인 에너지 저장이 안전한 작동 및 보통 이상의 높은 주기-수명의 주요 이유이다. 아마도 가장 중요하게 축전기는 전지보다 높은 동력밀도를 제공한다.

그러나, 현재 얻을 수 있는 EC 제품은 주로 그 기억 저장 용도에 기인하여, 크기와 동력 성취에서 제한되어 있다. 그들은 수 패러다까지의 용량치, 1 에서 50 옴의 등가 연속 저항 (ESR) 및 3 에서 11 볼트의 작동 전압을 갖는다.

최근까지, 고-동력 용구에 적당한 ECs는 얻을 수 없었다. 그러나 전기 수송수단(EV) 적재-수준 뿐만아니라 자동차의 시동, 조명 및 점화 (SLI) 장치에 관한 관심이 그러한 고-동력 장치의 제품 개발 활동을 자극하였다. 목표는 이 고속 장치에 있어서 효율적으로 충전되고 특정된 시간에 방전될 수 있는 제품을 개발하는 것이다.

EV에서 사용되는 에너지 저장 시스템에 대한 요구가 크다. 시스템은 허용가능한 운전 범위를 제공하는 충분한 에너지를 저장하여야 하며, 허용가능한 운전 실행, 특히 가속률,을 제공하기에 적합한 동력을 가져야 한다. 또한, 시스템은 수년동안 확실하게 작동할 수 있도록 내구성이 있어야 한다. 마지막으로 시스템은 구입할 수 있는 정도이어야 한다. 이 네가지 요건은 종종 에너지 저장 기술 후보와는 상충하기도 한다. 이 상황은 EV 에너지 저장 시스템의 개발자에게는 중대한 도전이 된다.

축전기는 EV 에너지 저장 시스템에 중요한 미점을 제공한다. 그러나 유용하기 위해서는 약 400 Wh의 에너지를 저장하여야 하고, 약 40 kW의 동력을 약 10초 동안 전달하여야 하고, 고 주기-수명(100,000 주기 이상)을 제공하여야 하고, 특정된 부피, 무게와 비용 제한을 만족시켜야 한다.

때때로 초축전기 또는 슈퍼축전기로 불리는 전기화학적 축전기는 전지-동력차를 상업적으로 가능

하게 하는데 있어 가장 큰 걸림돌인 빠른 가속을 위한 동력 폭발을 제공하기 위하여, 축전기가 전기 자동차에서 사용되었던 전지를 보충할 수 있는 하이브리드 전기 수송수단에서 관심의 대상이 된다. 전지는 여전히 운행을 위하여 사용될 것이다. 그러나 축전기는 (많은 에너지를 전지보다 더 빨리 방출할 수 있기 때문에) 자동차가 합류, 추월, 비상사태, 언덕을 올라가기 위하여 가속하는데 필요한 때는 언제나 지 끼어들어갈 것이다. 부가적인 전지 용량과 비교하여 비용 및 무게면에서 효율적이기 위하여, 그들은 적당한 특유 에너지와 특유 동력을 긴 주기 수명과 결합시켜야 하며 또한 비용 목표를 만족시켜야 한다.

충전된 축전기에 저장된 에너지는 전압이 증가함에 비례하여 계속하여 증가할 수 있고, 절연체의 전기적 파손에 의해서만 제한된다. 주어진 화학적 종에서 최대로 저장가능한 에너지는 전기활성 물질의 양, 표준 전극 전위와 등가 무게 및 물질과 외부 회로의 전기적 고유저항과 함께 방전동안 일어나는 전기화학적 변화의 가역성에 의한 동력에 의하여 결정된다.

탄소 전극 전기화학적 축전기의 실험은 측정된 표면적과 일상적으로 획득되지 않는 양극 층의 깊이로부터 결정되는 기하학적 용량을 나타낸다. 실제로, 표면적이 매우 큰 탄소에 대하여, 전형적으로 '이론적인' 용량의 약 10%만이 발견되는 것 같다.

이 실망스러운 실험은 미세공의 존재와 관련이 있고, 적심 부족 및/또는 반대로 충전된 표면이 20 Å 미만으로 분리된 구멍에서, 이중 층이 성공적으로 형성될 수 없음에 기인한다. 활성 탄소에서, 탄소의 재료와 열처리 온도에 따라 놀라운 양의 표면이 이러한 미세공의 형태를 띌 수 있다(Byrne, J.F. and Marsh, H., '서론적 개략' Patrick, J.W., Halsted 1995).

전기화학적 축전기의 실험 특성은 기본적으로 전극의 구조적 및 전기화학적 특성에 의하여 결정된다. 도로로 처리한 전도성 중합체, 금속산화물, 금속질화물 및 다양한 형태의 탄소를 포함하는 다양한 물질들이 전극 물질로 사용되기 위하여 연구되어 왔다.

전기화학적 축전기에 저장되는 에너지의 양을 증가시키기 위한 여러가지 방법들이 그 분야에서 알려져 있다. 한가지 그러한 방법은 활성 전극의 표면적을 증가시키는 것이다. 높은 표면적 전극은 저장 용량의 증가를 가져오고 따라서 저장된 에너지의 증가를 가져온다. 저장 에너지를 증가시키기 위한 다른 접근은 축전기의 전극을 다른 타입의 물질을 이용하여 제조하는 것과 관련된다. 귀금속 산화물 전극이 가속전기로 알려진 축전기에서 사용되는 반면, 탄소 전극이 대부분의 상업적 축전기에 사용된다.

하나 이상의 금속으로 제조된 전극 (두-성분 전극)을 포함하는 전기화학적 축전기가 여러 인용문헌에 제시되어 있다.

Morimoto 등에 의한 미합중국 특허 제4,862,328호는 미세 탄소분말이 통합되어 있는 불소-포함 중합체 수지의 구조로 구성되어 있는 동전-모양 이중층 축전기를 위한 분극 가능한 전극을 설명한다. 그 구조는 수지의 미세 섬유에 의하여 연결된 수지의 미세 마디를 포함한다. 탄소 분말은 마디에 포함되어 있다. 불소-포함 중합체 수지는 미세 탄소 분말에 대하여 약 5-30 중량%이다. 봉합 물질이 축전기내에 삽입된다.

Malaspina에 의한 미합중국 특허 제5,079,674호는 절연 분리체의 반대방향에 결합된 두 개의 활성전극으로 구성된 초축전기에서 사용되는 전극을 제공한다. 활성전극은 금속 산화물, 염화물, 브롬화물, 황산염, 질산염, 황화물, 수화물, 질화물, 인화물 또는 다공성 탄소입자에 코팅된 셀렌화물로 구성된다. 코팅된 입자는 불화탄소 수지의 매트릭스에 결합되어 있다.

Tsuchiya 등에 의한 미합중국 특허 제5,136,473호는 2개 이상의 분극된 전극, 전극 사이에 끼워진 분리체 및 전극, 분리체와 전해질을 수용하는 케이스를 갖는 전기 이중 층 축전기에 관련된다. 분극된 전극은 결합된 미세 활성 탄소 입자 의 두 분말로 구성되며, 각 분말의 입자는 다른 직경을 갖는다.

Saito 등에 의한 미합중국 특허 제5,369,546호에서, 전기 이중 층 축전기는 활성화된 탄소/폴리아센의 합성물질이 전기 절연 도자기 기질에 형성된 전도성 층에 형성된다는 점과 여러개의 이러한 분극된 전극이 분리체를 통하여 서로 마주보도록 배치된다는 점에 특징이 있다.

Li 등에 의한 미합중국 특허 제5,501,922호는 폴리옥소메탈레이트가 흡수된 수소화된 중합체가 흡수된 활성 탄소 지지체로부터 형성된 에너지 저장 장치에 사용되기 위하여 변형된 탄소 전극과 관련된다.

Thomas에 의한 미합중국 특허 제5,429,893호는 제1 전극은 탄소-기재 물질로 제조되고 제2 전극은 루비듐, 로듐, 파라듐, 오스뮴, 이리듐, 코발트, 니켈, 망간, 철, 백금, 합금과 같은 무기 산화환원물질 및 이들의 산화물로 제조되고, 제1 전극과 제2 전극 사이에 전해질이 놓여지도록 구성되는 전기 화학적 축전기를 설명한다.

유사하게 Li에 의한 미합중국 특허 제5,538,813은 두 개의 반대되는 비대칭 전극 조립체와 고체 중합체 전해질로부터 제조되는 전기화학적 저장 장치를 망라한다. 제1 전극은 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리클로로페닐-티오펜, 폴리플루오로페닐티오펜 및 n 또는 p-도료처리된 전도성 중합체로부터 선택되는 전도성 중합체로 구성된다. 제2 전극은 알루미늄, 철, 인듐, 망간, 마그네슘, 스티비움, 몰리브덴, 크롬, 니켈, 질소, 바나듐, An, 루비듐, 이리듐, 코발트, 아연, 주석, 비소, 카드뮴, 파나듐, 은 또는 합금 또는 그들의 산화물로 구성된다. 중합체 전해질은 전극사이에 분산된다.

Ivanov 등에 의한 미합중국 특허 제5,557,497호는 전해질, 한 쌍 이상의 전해질-함유 전극, 분리체, 한 쌍 이상의 전류 수집기 및 비압축 가스켓을 포함하는 축전기에 관한 것이다. 전해질-함유 전극은 다공성 탄성 절연체 및 중합체 결합물질과 조합된 다양한 형태의 탄소 입자로 구성된다.

Halliop에 의한 미합중국 특허 제5,581,438호는 틀, 다공성 분리체, 전해질, 전도체 및 전극을 갖는 이중 층 축전기를 설명한다. 전극은 탄소 입자 함유된 비 활성화된 탄소섬유의 비 제직 웹에 대하여 위치하고, 적절한 전해질을 포함하는 용기 내의 다공성 층의 양 면에 위치한 전류 수집기로부터 형성

된다.

이전의 축전기 장치보다 개선된 동력 성취를 얻기 위하여, NEC는 초축전기에 사용될 활성 전해질을 수반하는 활성화된 탄소/탄소 합성 전극을 개발하였다. 전극은 페놀 수지, 활성화된 탄소 분말과 PMMA로부터 형성된다. 페놀 수지는 결합체로서 사용된다.

오번 대학의 Merryman 등은 또한 두 성분 합성 전극을 고안하였다. 이중 층 축전기는 합성 탄소/금속 전극 구조를 이용하여 구성된다. 표면적이 큰 탄소 섬유는 니켈 섬유와 셀룰로오스 결합체와 혼합된다. 그리고 나서 이 혼합은 종이 시트로 전환된다. 얇은 박지 판은 두 장의 합성 종이물질 사이에 끼워진다. 서로 소성-결합된 니켈 섬유로, 낮은 ESR 값을 달성하기 위하여 압력을 필요로 하지 않는 전도 경로가 탄소베드에 걸쳐 형성된다.

본원발명과 인용문헌에 기술된 두-성분 전극은 전기화학적 축전기에 선행 기술 전극과 비교하여 개선된 전기적 용량 및/또는 기계적 특성을 제공한다. 그러나 이러한 많은 전극은 전극 성분을 원하는 형태 또는 적당한 방향으로 유지하기 위하여 결합제 또는 봉합제 물질(전기적 전도성 물질에 더하여)을 필요로 한다. 또한, 그들은 여러 높은 에너지 기구에 사용되기에 충분한 전기적 용량을 제공할 수 없으며, 특정 전해질과만 작용할 수 있다. 더욱이, 여러 인용문헌은 두 성분이 결합되지 않고 다른 전극에 존재하는 비대칭 두-성분 전극을 기술한다.

따라서, 접근가능한 표면적이 크고, 다공성이 높으며, 미세공이 없거나 감소되고, 선행기술 시스템에 내재하던 제한이 없는 합성 전극을 사용하여 더 큰 용량을 나타내는 신규한 전기화학적 축전기를 제공할 필요가 있다. 또한 완전한 전극의 봉합뿐만 아니라 높은 작동 전압을 달성하기 위한 축전기에서 사용될 수 있는 균질하고 대칭적인 전극 생산 방법을 제공할 필요가 있다. 이러한 전기화학적 축전기는 높은 이온 전도성을 갖고, 높은 동력과 높은 에너지를 제공하며, 비교적 환경에 해가 없는 물질로부터 제조되어야 한다. 높은 전도성에 더하여, 합성 전극은 고가의 활성 물질의 높은 이용효율을 나타내고, 화학적뿐만 아니라 구조적으로도 높은 안정성을 가지며 개선된 공정성을 갖는 것이 중요하다. 나아가, 이러한 합성 전극의 제조는 단순하고 저비용이며 쉽게 반복가능해야 한다.

본원발명은 이러한 결과를 달성하고 선행기술에 내재된 문제들을 극복하는 전기화학적 축전기용 피브릴 합성 전극을 제공한다.

발명의 상세한 설명

전기화학적 축전기용 합성 전극, 탄소 나노섬유(피브릴)과 전기화학적 활성 물질을 포함하는 합성 전극을 제공하는 것이 본원발명의 목적이다.

또한, 탄소 피브릴이 전기적 용량을 나타내고 전극의 구조적 완전성을 유지하기 위한 통합 기능의 두 가지 기능을 하는 '활성 결합체'로서 작용하는, 탄소 피브릴과 전기화학적 활성물질을 포함하는 합성 전극을 제공하는 것이 본원발명의 목적이다.

전기화학적 축전기의 성능을 향상시키기 위한 탄소 섬유 기재 합성 전극을 제공하는 것이 본원발명의 다른 목적이다.

패러다의 용량을 변형시키기 위하여 합성 전극의 탄소 나노섬유를 표면처리하는 것이 본원발명의 더 나아가는 목적이다.

또한, 탄소 나노섬유가 전기화학적 축전기에 사용되도록 기능화되어 있는, 탄소 나노섬유와 전기 화학적 활성물질을 포함하는 합성 전극을 제공하는 것이 본원발명의 목적이다.

또한 탄소 나노섬유가 3차원의 견고한 다공성 탄소 구조를 가지는, 탄소 나노섬유와 전기화학적 활성물질로 구성되며 산업적 가치를 갖는 개선된 합성 전극을 제공하는 것이 본원발명의 또 다른 목적이다.

또한 전극이 활성화된 탄소와 탄소 나노섬유의 조합으로 구성되는, 전기화학적 축전기에 사용하기 위한 합성 전극을 제공하는 것이 본원발명의 더 나아가는 목적이다.

또한 전극이 탄소 나노섬유와 금속 산화물이 조합으로 구성되는, 전기화학적 축전기에 사용하기 위한 합성 전극을 제공하는 것이 본원발명의 다른 목적이다.

또한 탄소 나노섬유와 전기화학적으로 활성인 물질로 구성되는 두 개의 대칭이고 균일한 합성 전극을 갖는 전기화학적 축전기를 제공하는 것이 본원발명의 또 다른 목적이다.

또한 탄소 나노섬유와 전기 화학적으로 활성인 물질 모두를 갖는 두 개의 비대칭 합성 전극을 갖는 전기 화학적 축전기를 제공하는 것 또한 본원발명의 목적이다.

탄소 나노섬유(피브릴)와 전기화학적 활성 물질을 포함하는 합성 전극을 생산하는 방법을 제공하는 것이 본원발명의 더 나아가는 목적이다.

본원발명의 전술되거나 그 외의 목적과 이점은 하기 설명으로부터 제시되거나 분명할 것이다.

본원발명은 전기화학적 축전기에서 사용하기 위한 탄소 나노섬유(피브릴)와 전기화학적 활성 물질을 포함하는 합성 전극에 관한 것이다. 피브릴은 전극의 구조적 틀을 제공할 뿐만 아니라 전기적 용량을 나타내는 '활성 결합체'로서 작용한다. 합성 전극은 개선된 전도성, 활성 물질에 대한 높은 효율, 개선된 안정성 및 쉬운 공정을 나타낸다.

합성 전극의 비용량(specific capacitance)은 탄소 나노섬유의 기능화와 같은 표면 변형에 의하여 증가될 수 있다. 표면이 기능적 화학적 부분을 갖도록 균일하게 또는 불균일하게 변형된 나노섬유가 합성 전극에서 사용될 수 있다.

탄소 피브릴과 조합되어 합성 전극을 형성할 수 있는 전기화학적 활성물질은 활성화된 탄소, 탄소 공기

겔, 중합체로부터 유래된 탄소 거품, 산화물, 합수산화물, 탄화물, 질화물 및 전도성 중합체를 포함한다.

본원발명은 또한 탄소 나노섬유(피브릴)와 전기화학적 활성물질을 포함하는 합성 전극의 사용으로 인한 개선된 용량 및 동력을 나타내는 전기화학적 축전기에 관한 것이다.

본원발명은 또한 피브릴 네트워크를 형성하고 이 네트워크에 전기화학적 활성물질을 첨가하는 것을 포함하는 합성 전극을 제조하는 방법에 관한 것이다. 특별적으로, 피브릴 네트워크는 거기에 섞이는 전기화학적 활성물질의 첨가와 동시에 형성될 수 있다.

탄소 피브릴 네트워크와 조합되는 활성물질이 산화물, 합수 산화물, 탄화물 또는 질화물이라면 방법은 일반적으로 활성물질을 물에 녹이고, 나노섬유를 물에 분산시키고, 섬유 분산물에 전기화학적 활성물질을 첨가하고, 활성물질을 나노섬유의 표면에 흡수 또는 침전시키고 피브릴 네트워크/활성물질 합성 전극이 형성될 때까지 분산물을 여과하고 세척하는 단계를 포함한다.

활성물질이 활성화된 탄소 또는 전도성 중합체라면, 활성화된 탄소와 탄소 피브릴은 분리하여 물 또는 다른 용매에 분산시킨다. 그리고 나서 현탁액이 혼합되고, 혼합액은 합성 전극을 산출할 때까지 여과되고 세척된다.

'전기화학적 활성 물질'이라는 용어는 패러다임 및 이중 층 축전기를 포함하여 어떤 방식으로든 축전용량을 제공하는 물질을 포함하도록 넓은 의미로 사용된다.

'기능기'라는 용어는 그들이 연결되어 있는 물질 또는 화합물에 특징적인 화학적, 물리적 성질을 부여하는 원자의 집단을 일컫는다. '기능화된' 표면은 표면에 화학적 집단이 흡수되어 있거나 화학적으로 부착되어 있어 탄소와 전자 전달이 가능하고 전해질에 있는 이온과 반응이 가능하게 하는 탄소 표면을 일컫는다. 전형적으로 본원발명과 연관되어 있는 기능기는 $-SO_x$, $-R'COX$, $-R'(COOH)$, $-CN$, $-R'CHX$, $=O$, $-R'CHO$, $R'CN$ (여기서 R'은 탄화수소 라디칼이고 X는 $-NH_2$, $-OH$ 또는 할로겐)으로 구성되는 집단으로부터 선택되는 것을 포함하나, 여기에 한정되지는 않는다.

'그라페닉' 탄소는 6각형의 융합된 고리를 형성하는 필수적으로 평면인 층에 탄소원자가 각각 다른 3개의 탄소원자와 결합되어 있는 탄소의 형태이다. 층은 직경에 있어 단지 수개의 고리인 작은 평면이거나, 단지 수 개의 고리의 폭을 갖는 여러개의 고리 길이의 리본일 수 있다. 층 사이의 관계에 있어서 아무런 질서가 없고, 평행한 것은 거의 없다. 층 사이의 많은 공간은 전기화학적 축전기를 위한 구멍으로서 유용하다.

'흑연성' 탄소에서 층은 필수적으로 서로 평행하며, 3.6 Å 이상 떨어지지 않는다.

'미세공'이라는 용어는 적어도 한 차원이 너무 작아서 이중 층 또는 패러다임 고정 또는 이온 확산을 허용하지 못하나 질소의 흡수(BET 접근 가능)는 가능한 구멍을 말한다.

'나노섬유', '나노튜브' 및 '피브릴'이라는 용어는 혼용된다. 각각은 1 마이크로미터 이하의 직경(예를 들면, 동근) 또는 단면(예를 들면, 모서리를 갖는 각진 섬유)을 갖는 긴 구조를 말한다. 구조는 속이 비거나 채워져 있을 수 있다.

'중합체'라는 용어는 많은 알려진 방법 중 어떤 방법으로든 단일체로부터 형성된 고분자량물질을 말한다.

'구멍'이라는 용어는 코팅되거나 코팅되지 않은 나노섬유의 표면에 있는 개구 또는 함몰을 말한다.

'가용량' 및 '패러다임 용량'이라는 용어는 혼용된다.

'열분해'라는 용어는 열만을 가하여 일어나는 물질에서의 화학적 변화를 말한다.

'표면적'이라는 용어는 BET 기술에 의하여 측정될 수 있는 물질의 총 표면적을 말한다.

'얇은 코팅 층'이라는 용어는 나노섬유에 침착된 전도물질의 층을 말한다. 전형적으로, 얇은 코팅 층은 중합체 코팅 물질을 침착시킨 후 중합체를 열처리한 탄소 층이다.

본원발명은, 본원발명의 다른 목적과 특징에 더하여, 아래 설명에 의하여 더욱 분명하게 이해될 것이다.

합성전극은 탄소 나노입자, 전도성 중합체, 금속, 금속산화물, 질화금속 또는 탄화금속과 같은 전기화학적 활성물질과 탄소 나노섬유(피브릴)로부터 생성된다. 합성전극의 피브릴은 '활성 결합체'로서 두 가지 능력으로 작용한다. 그들은 고유의 특성에서 좋은 전기적 축전기이며, 동시에 전극을 '결합시키거나' 구조적으로 지지한다.

피브릴 매트가 먼저 제조되고, 그 다음에 피브릴 네트워크로 활성물질이 혼입될 수 있다(화학적 증기 침착 또는 합침에 의하여). 대안적으로, 피브릴 네트워크는 전기화학적 활성물질의 첨가와 동시에 형성될 수 있다.

나노섬유 네트워크는 아래 기술되는 바와 같이 응집체, 매트 등과 같은 다양한 구조로 표면처리하여 또는 표면처리 없이 제조될 수 있다. 바람직하게 그들은 표면에 기능기를 도입하기 위하여 처리된다. 여과, 세척 및 건조 후에, 기능화된 탄소 나노튜브는 물에 분산되고, 탄소 나노섬유 매트를 산출하도록 여과된다. 건조 및 교차결합 후에 단단한 탄소 나노튜브 전극이 형성된다. 그리고 나서, 전기화학적 활성물질의 나노입자가 피브릴과 결합될 수 있다.

바람직한 전기화학적 활성물질의 예는 Westvaco Corporation으로부터의 Nuchar SA, SA-20, SA-30 및 Spectracorp로부터의 C-30과 M-30과 같은 활성화된 탄소(모든 고표면적 활성화된 탄소를 포함하여), 탄소 공기겔 및 중합체로부터 유래하는 탄소 거품; RuO, IrO, NiO, MnO, VO, PbO 및 Ag O와 같은 산화물 및 합수 산화물; MoC, Mo N, WC 및 W와 같은 탄화물 및 질화물; 및 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 및 이들의 유도체와 같은 전도성 중합체를 포함한다.

합성 전극을 만드는 공정은 피브릴 매트릭스에 섞이는 활성물질에 의존한다. 합성 전극은 전극이 단순한 조성물 슬러리의 여과에 의하여 조립되는 데 있어, 졸-겔 방법에 의하여 만들어질 수 있다. 물질의 밀도가 경험에 의하여 알려진다고 가정할 때, 두께는 사용되는 물질의 양과 기하에 의하여 조절된다.

피브릴 네트워크와 결합될 활성 물질이 산화물, 합수 산화물, 탄화물 또는 질화물인 경우에 방법은 활성 물질을 물에 녹이고, 나노섬유를 물에 분산시키고, 섬유 분산액에 전기화학적 활성물질 용액을 첨가하고, 분산 후에 활성물질을 나노섬유의 표면에 흡수 또는 침전시키고, 피브릴 네트워크/활성물질 합성물이 형성될 때까지 분산물을 여과하고 세척하는 단계를 포함한다. 전기화학적 활성 물질이 산화물인 경우, 여과 전에 활성물질/피브릴 분산액의 산도를 조절하는 단계가 더 필요할 수 있다.

활성물질이 활성화된 탄소 또는 전도성 중합체인 경우, 필요하다면 물질(활성화된 탄소)은 무기 불순물을 제거하기 위하여 산과 함께 가열된다. 산으로 세척된 활성화된 탄소와 피브릴은 각각 분리되어 물에 분산된다. Triton-100과 같은 표면 활성제가 활성화된 탄소 분산액에 소량 첨가될 수 있다. 그리고 나서 피브릴 분산액과 활성화된 탄소 분산액이 혼합된다. 초음파 분해 후에, 혼합액은 피브릴 매트와 전기화학적 활성 물질을 포함하는 합성 전극이 산출되도록 여과되고 세척된다.

합성 전극은 전기화학적 촉전기로 조립되어 에너지 저장 장치로서 사용될 수 있다. 전기화학적 촉전기는 일반적으로 전해질과 같은 절연체에 의하여 분리된 두 개의 전극으로 구성된다. 전형적인 비액성 전해질은 테트라에틸암모늄염, 테트라메틸암모늄 염 및 헥사플루오로포스페이트(EMIBF)를 포함한다. 비액성 전해질의 전형적인 용매는 프로필렌카보네이트, 에틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트를 포함한다. 전형적인 액상 전해질은 황산(H₂SO₄) 및 수산화칼륨(KOH)이다.

전극의 구조는 부분적으로 조성물 내 탄소 나노섬유(피브릴)의 양에 의존한다. 피브릴 함량이 높으면, 합성 전극은 일반적으로 피브릴 네트워크 표면에 침착된 전기화학적 활성 매트릭스 물질과 함께 피브릴의 3차원 네트워크로 구성된다. 피브릴 함량이 낮은 경우, 합성 전극의 피브릴은 일반적으로 전기화학적 활성 매트릭스 물질 내에 분산된다.

합성 전극 내의 피브릴은 '활성 결합체'로 작용한다. 피브릴은 고유의 특성에서 좋은 전기적 촉전용량을 보이며, 또한 전극의 구조를 유지하고 전기화학적 활성물질의 틀을 제공하는 '결합체'로 작용한다.

피브릴 합성 전극은 독특한 구조를 가진다: 전기화학적 활성 물질의 매트릭스 내에 균일하게 분산된 나노선-같은 피브릴 네트워크 또는 피브릴 네트워크 상에 균일하게 분포된 활성물질의 나노입자. 많은 중요한 이점들이 피브릴 합성 전극의 독특한 구조로부터 발생한다. 이러한 이점들은 하기를 포함한다.

a) :

두-성분 전극의 한 조성물로서의 피브릴의 존재는 두 가지 중요한 기능을 한다. 첫째, 피브릴은 전기적으로 전도성이고 고유의 특성으로 양호한 촉전용량을 보인다. 둘째, 피브릴 네트워크는 구조적 기능을 하고 전극물질을 중간 결합체의 필요없이 결합시키고 유지시키는 결합체로서 작용한다.

b)

활성화된 물질의 입자들은 높은 전도성 피브릴 네트워크에 의하여 연결된다. 따라서, 전극은 높은 전도성을 갖는다. 높은 전극 전도성은 높은 동력 전기화학적 촉전기에 있어서 필수적이다. 탄소 피브릴 네트워크는 전자 이동 속도를 증가시켜 결과적으로 전기 화학적 반응 속도를 증가시키는 활성 물질의 일차적 입자와 직접적으로 접촉한다. 따라서, 높은 동력 전기화학적 촉전기 또는 전지는 피브릴 합성 전극을 사용하여 만들어 질 수 있다.

c)

RuO와 같은 활성물질은 나노미터 분산액과 함께 피브릴 매트위에서 지지될 수 있다. 이것은 대량의 원자에 접근 속도를 증가시키고, 따라서 활성물질의 효율을 증가시킨다. 피브릴 네트워크 상의 활성물질의 나노입자의 분산은 활성물질이 전기화학적 반응에 쉽게 접근(이용가능)할 수 있게 한다. 이것은 RuO 같은 매우 비싼 활성물질에 있어서는 매우 중요하다.

d)

3차원 피브릴 네트워크는 활성물질에 대하여 견고한 지지 구조를 제공한다. 또한, 피브릴 네트워크 표면에 고정된 활성물질의 나노입자는 원하지 않는 화학반응에서 쉽게 응집되거나 침전되지 않는다.

e)

합성 전극의 활성 성분에 더하여, 나노섬유는 또한 통합물질로도 작용한다. 나노피브릴 합성 물질은 쉽게 시트 전극으로 만들어질 수 있다. 이 기술에서 인식된 문제점은 여러 전극 물질에 있어서 시트 전극으로 만드는 것이 어렵다는 것이다. 피브릴 네트워크 구조에 혼입된 전극 물질로 구성되는 합성 전극을 이용하면 전극을 시트 형태로 만들기 쉽다.

합성 전극은 여러가지 전해질에서 안정하며 황산과 접촉하여 폭발하지 않는다.

촉전기용 전극의 활성물질로서 탄소 피브릴의 사용 및 응용은 1996. 5. 15.에 출원된 임시 출원 60/017,609호 (370077-3600)에 대하여 우선권을 주장하면서 1997. 5. 15.에 출원된 미합중국 특허 출원 제08/856,657에 기술된다. 이는 본원발명에 인용문헌으로 포함된다. 피브릴 기재 전극은 좁은 구멍 크기 분포, 높은 접근 가능한 표면적, 조절 가능한 밀도 및 활성화된 탄소 또는 탄소 섬유로는 거의 얻기 불가능한 높은 구조적 안정성을 나타낸다. 또한, 촉전기는 훌륭한 주파수 반응 및 증가된 동력 밀도를 갖는 탄소 나노섬유 전극으로부터 만들어진다.

촉전기의 전극은 대형 확산 이중 층 촉전기를 형성하기 위한 것과 동일할 수 있다. 다시 말하면, 피브릴 매트는 대형 전극을 형성하는 것과 동일한 기능기 (또는 동일하게 산화된)로 기능화될 수 있다. 극히 작은 효과적인 판 분리를 형성하는 확산 이중 층은 전압이 가해질 때, 전극-전해질 접촉면에서 자연적으로 형성될 수 있다. 따라서, 분극된 이중 층은 전기 전하를 분리하는 수 많은 작은 판으로 구성되는 각 전극에서 형성될 수 있다.

전극은 또한 비대칭적일 수 있다. 즉, 나노섬유 매트는 다른 패러다임의 특성을 갖는 비대칭 전극을 형성하기 위하여 다른 기능기로 기능화될 수 있음을 의미한다. 유리하게, 나노섬유 전극 중 하나는 0(정상적인 수소 전극, NHE)에 가까운 산화환원 전압을 갖는다. 그러한 비대칭 패러다임 가속전기는, 초기 전압이 기능기의 산화환원 전위 사이의 차이일 때, 순수한 이중 층 촉전기의 4배까지의 에너지를 저장할 수 있다. 이것은 방전이 0 볼트까지 일어난다면, 이중 층 촉전기의 평균 전압이 초기 전압의 반이 될 때 문이고, 이중 층 촉전기의 두 전극이 연속적으로 연결된 두 개의 분리된 촉전기로 작용하기 때문이다. 따라서, 각각에 걸친 전압은 장치에 걸친 전압의 반에 불과하다.

나노섬유 기재 전기화학적 촉전기의 한가지 기본적인 이점은 미세공이 전혀 없음에 기인하는 가능한 표면적의 예외적인 양(예를 들어, 200 m²/gm)이다. 따라서, 200 m²/gm 표면적의 100% 활용 대 대부분의 탄소 기재 전극에 전형적인 큰 특유 표면의 더 빈약한 활용이 요구된다.

피브릴 전극의 다중셀 더미는 높은 에너지 밀도 전기화학적 촉전기 장치를 만들기 위한 전기적 연결에 의하여 결합될 수 있고 만들어질 수 있다. 개개의 촉전기 전극은 전기적으로 비전도성이나 이온적으로 전도성인 분리체에 의하여 전기적으로 서로에 대하여 분리되어 있다. 전기적 비전도성은 셀 내부 전압 차이를 유지하기 위하여 필수적이다. 또한, 분리체는 내부 전기화학적 촉전기 저항의 주요 성분인 이온 전도성을 촉진하기 위하여 충분히 다공성이어야 한다.

다중셀 더미를 생성하기 위하여 전극을 쌓는 대신에, 높은 에너지 밀도 전기화학적 촉전기 장치를 제공하기 위하여 전극은 길이를 연장시킬 수 있고 '젤리-롤'로 둘러 싸일 수 있다.

나노섬유는 나노섬유 단계에서 패러다임의 기여를 변형하기 위하여 표면 처리될 수 있고 그 다음에 간단한 여과에 의하여 전극 매트로 조립될 수 있다. 이것은 일단 형성되면 내부적으로 유도되기 어려운 공기겔과 다른 높은 표면적 탄소와 대조적이다.

전극은 열처리된 탄소성 중합체의 매우 얇은 다공성 층으로 코팅된 나노섬유를 포함한다. 비탄소 치환체가 전에 있었던 중합체에는 '구멍'을 남긴 채로, 중합체의 비탄소 성분을 열처리하기 위하여 얇은 중합체 층에 열이 가해진다. 비탄소 중합체 구성성분의 열처리에 의하여 남겨진 구멍은 효과적으로 표면적을 증대시킨다. 나노섬유의 효과적인 표면적은 '활성화'라고 알려진 공정에 의하여 더욱 증가될 수 있다. 이러한 높은 표면적 나노섬유와 이를 만드는 방법은, 1996. 5. 15. 출원된 임시출원 제 60/017,787호(CMS Docket No. 370077-3630) '높은 표면적 나노섬유, 제조 및 사용 방법 및 이를 포함하는 제품'(Howard Tennent, David May and Chun-Ming Niu)에 우선권을 주장하여 1997. 5. 15. 출원된 미합중국 특허 출원 제08/854,918에서 제시된다. 상기 특허는 인용문헌에 포함된다.

이상적으로, 표면 집단만이 관련되기 때문에, 충전/방전 현상은 빨리 일어나고, 물리적 불안정성을 초래하는 과도한 분자 재배치는 일어나지 않는다. 따라서, 전기화학적 촉전기의 동력 밀도와 수명 이점은, 기작 및 전지의 에너지 밀도 조직의 유사성에도 불구하고, 유지된다.

전극은 또한 서로 교인 탄소 나노섬유를 포함하는 견고한 다공성 구조의 형태인 나노섬유를 포함할 수 있다. 나노섬유의 단단함은 나노섬유가 결합을 형성하거나 섬유 교차점에서 다른 나노섬유와 접촉되게 함으로써 향상될 수 있다. 결합은 결합을 촉진하기 위해 나노섬유의 표면의 화학적 변형에 의해 유도될 수 있고, '접착'제를 첨가함에 의하여 및/또는 교차점에서 나노섬유가 융합 또는 결합되게 하기 위하여 열처리함으로써 유도될 수 있다. 이러한 구조와 이들을 만드는 방법은 1996. 5. 15. 출원된 임시출원 제 60/020,804호(CMS Docket No. 370077-3480) '단단한 다공성 탄소 구조, 제조 및 사용 방법 및 이를 포함하는 제품'(Howard Tennent, David May and Chun-Ming Niu)에 우선권을 주장하여 1997. 5. 15. 출원된 미합중국 특허 출원 제08/857,383에서 제시된다. 상기 특허는 인용문헌에 포함된다.

피브릴의 비용량은 두 가지 방법으로 수 배 증가시킬 수 있다: (1) 피브릴을 고농도의 산화환원 기로 기능화된 열처리된 탄소성 중합체의 다공성 층으로 코팅하여 유효 표면적을 증가시킴에 의하여; 및 (2) 거기에 강한 산화 또는 환원 전위로 이러한 기를 혼입시킴에 의하여.

이상적으로, 전통적인 전지와 달리, 전지의 표면 또는 근처에서의 산화환원 반응은 상 변화와 관련되지 않는다. 전통적인 전지에서, 한 산화 상태에서 다른 상태로의 변환은, 실제적으로 모든 한 상태가 다른 상태로 변환될 때까지, 이상적으로 단일 전위에서 진행된다(B. E. Conway '전기화학적 에너지 저장에 있어서 '초촉전기'에서 '전지' 행동으로의 전이', J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No.6 1991. 6., 인용문헌에 포함된다). 필수적으로 이것은 순수 촉전기와 재충전 전지의 혼성물을 초래한다.

나노섬유는 본원발명의 전기화학적 촉전기에서 다양한 기하로 사용될 수 있다. 그들은 분산된 피브릴로, 응집체로 또는 매트 또는 필름으로 존재할 수 있다. 그들은 큰 지지체에 부착되거나 다른 물질과 혼합될 수 있다. 나노섬유는 일차적으로 화학적으로-변형가능한 흑연성 탄소로 구성된다. 그들은 일반

적으로 0.1 μm 이하의 직경을 갖고, 길이 대 직경 비가 5 이상이다. 전형적으로, 그들은 0. 01 μm 의 직경 및 1-10 μm 의 길이를 갖는다.

1970년대부터 흑연 나노섬유와 피브릴은 다양한 응용에 대한 관심 물질로서 알려져 왔다. 마이크로 이하의 흑연 나노섬유는 때때로 증기 성장된 탄소 섬유라고 불려진다. 탄소 나노섬유는 1.0 μm 이하, 바람직하게는 0.5 μm 이하, 더욱 바람직하게는, 0.2 μm 이하의 직경을 갖는 구불구불한 탄소 침착물이다. 그들은 다양한 형태로 존재하고, 금속표면에서 다양한 탄소-포함 기체의 촉매 분해를 통하여 생성된다. 이러한 구불구불한 탄소 침착물은 거의 전자현미경의 출현시부터 관찰되었다. 예전의 조사와 인용문헌은 Baker and Harris, , Walker and Thrower ed. Vol. 14, 1978, p. 83.에서 발견된다. Rodridgeuz, N., , Vol. 8, p.3232(1993) 참조.

1983년에 Tennet의 미합중국 특허 제4,663,230호는 실질적으로 열분해된 탄소로 오염되지 않은 원통형의 정돈된 흑연 중심부를 성장시키는데 성공하였다. Tennet은 더 작은 직경의 피브릴, 전형적으로 35에서 700 \AA (0.0035 에서 0.070 μm) 과 정돈된 '성장된 채의' 흑연 표면에 접근할 수 있도록 하였다. 보다 덜 바람직한 구조를 가고 있는 피브릴형의 탄소뿐만 아니라 열처리 탄소 바깥층이 없는 피브릴형 탄소 역시 성장되었다.

피브릴, 버키튜브 및 나노섬유는 강화 물질로서 상업적으로 구입가능한 연속적 탄소섬유와는 구별된다. 원하는 길이, 그러나 불가피하게 한정된 증황비를 갖는 피브릴과 달리, 연속적인 탄소 섬유는 10 이상, 가끔은 10 이상의 증황비(L/D)를 갖는다. 연속적인 섬유의 직경 역시 피브릴의 직경보다 커서, 항상 1.0 μm 이상이고 전형적으로는 5에서 7 μm 이다.

연속적인 탄소 섬유는 유기 전구섬유, 보통은 레이온, 폴리아크릴로니트릴 (PAN) 및 피치, 의 열처리에 의하여 만들어진다. 따라서, 그들은 구조 내에 이형원자를 포함할 수 있다. '만들어진 대로의' 연속적인 탄소 섬유의 흑연과 같은 성질은 다양하나 그들은 후속되는 흑연화 단계로 처리될 수 있다. 존재하는 경우 흑연 평면의 흑연화, 방향성 및 결정성의 정도의 차이, 이형원자의 잠재적 존재 및 기질 직경의 절대적인 차이는 연속적인 섬유로 수행되는 실험으로 나노섬유의 화학을 예측하기 어렵게 만든다.

Tennet의 미합중국 특허 제4,663,230호는 연속적인 뜨거운 탄소 외피가 없고, 피브릴 속에 실질적으로 평행한 다중 흑연 외층을 갖는 탄소 피브릴을 설명한다. 그 자체로 그들은 c-축을 갖는 것으로 특징지어지며, 그 축은 흑연성 굽어진 층의 탄젠트에 대하여 수직이고, 그들의 원통형 축에 대하여 실질적으로 수직이다. 그들은 일반적으로 0.1 μm 이하의 직경을 가지며, 길이 대 직경의 비가 5보다 크다. 바람직하게 그들은 실질적으로 연속적인 뜨거운 탄소 외피, 즉, 그들을 제조하기 위하여 사용된 가스 공급물의 열분해로부터 생성된 열처리되어 침착된 탄소가 없다.

Tennet의 미합중국 특허 제5,171,560호는 뜨거운 외피가 없고, 피브릴 속에 실질적으로 평행한 흑연층을 갖는, 상기 피브릴 축에 상기 층의 사출이 두 개의 피브릴의 직경 이상의 거리로 연장되도록 하는, 탄소 피브릴을 설명한다. 전형적으로, 그러한 피브릴은 실질적으로 원통형이고, 실질적으로 일정한 직경을 갖는 흑연 나노섬유이며, c-축이 원통형 축에 실질적으로 수직인 원통형 흑연 시트를 포함한다. 그들은 실질적으로 열처리되어 침착된 탄소가 없고, 0.1 μm 이하의 직경을 가지며, 길이 대 직경의 비가 5보다 크다. 이 피브릴은 본원발명의 일차적 관심거리이다.

피브릴 응집체는 1988. 1. 28. 출원된 Snyder 등의 미합중국 특허 출원 제149,573호, 1989. 1. 28. 출원된 PCT 출원 제US89/00322호, 공개 제WO 89/07163호 ('탄소 피브릴') 및 1989. 9. 28. 출원된 Moy 등에 의한 미합중국 특허출원 제 413,837호과 1990. 9. 27.에 출원된 PCT 출원 제US90/05498호, 공개 제WO 91/05089호 ('피브릴 응집체 및 그 제조방법')에서 개시된다 (상기 모든 출원은 본원발명과 동일한 양수인에게 양도되었다).

1992. 5. 22. 출원된 Moy 등에 의한 USSN 07/887,307은 다양한 현미경적 형태(주사형 전자현미경에 의하여 결정되는)를 갖는 응집체를 설명한다. 피브릴이 서로서로 자유롭게 응집하여 새동지('BN')를 닮은 응집된 공을 형성하거나; 또는 상대적으로 같은 배향을 갖는 직선 또는 약간 굽어지거나 얽힌 탄소 피브릴의 묶음으로 구성된 빗질된 방모사('CV') 모양을 갖는 응집체, 예를 들면 (개개의 굽음이나 얽힘에도 불구하고) 각 피브릴의 세로축이 다발 내 주위의 피브릴들의 세로축과 같은 방향으로 뻗어 있는 응집체를 형성하거나; 또는 직선-약간 굽은 또는 얽힌 피브릴이 서로 느슨하게 얽혀서 구성되는 열린 그물('ON') 구조와 같은 응집체로서의 거시적 형태학을 갖는다. 열린 그물 구조에서 피브릴 얽힘 정도는 (개개의 피브릴이 실질적으로 같은 상대적 배향을 갖는) 빗질된 방모사 구조의 응집체에서 관찰된 것보다 더 크나 새동지 구조의 얽힘 정도보다는 작다. CV 및 ON 응집체는 BN 응집체보다 중합체내에서 보다 쉽게 분산되어, 구조 전체에 걸쳐 균일한 특성이 요구되는 합성물 제조에서 유용하게 한다.

Geus의 미합중국 특허 제4,855,091호는 피브릴 축 상에 흑연층의 사출이 두 개의 피브릴 직경보다 짧게 연장되며, 흑연 나노섬유의 탄소 평면이 단면에서 헤링본 형상을 갖는 생선가시 피브릴의 형성 방법을 제공한다. 이것들은 생선가시 피브릴로 용어화된다. 그들은 실질적으로 열처리 표피가 없다. 이 피브릴 역시 본원발명의 실행에 유용하다.

상기에 기술된 촉매반응에 의하여 성장된 피브릴과 유사한 형태의 탄소 나노튜브는 높은 온도의 탄소 아크에서 성장된다(Iijima, Nature 56 1991). 이 아크-성장 나노섬유는 Tennent에 의한 이전의 촉매반응에 의하여 성장된 것과 같은 형태를 갖는 것이 현재 일반적으로 받아들여진다(Weaver, Science 1994). 아크 성장 탄소 나노섬유 역시 본원발명에서 유용하다.

피브릴은 S. Iijima, Nature 56 (1991), S. Iijima, T. Ichihashi 및 Y. Ando, Nature 776 (1992)에 의하여 보고되고, 전기적 아크 과정에 의하여 만들어지며 보다 최근에는 S. Amelinckx, et al., Science , 635 (1994)에 의하여 촉매반응에 의하여 만들어지는 나노튜브와 유사한 차원 및 형태를 갖는다.

아크 성장 세관과는 대조적으로, 증기 성장 피브릴 탄소는 형태가 없는 탄소 또는 다른 흑연 비-관 구조로 오염되지 않은 자유롭게 흐르는 응집체로 생성된다. 응집체의 다공성은 매우 높다. 이 응집체는 분

산될 수 있고, 펠트 섬유 매트와 유사한, 서로 연결된 피브릴 나노튜브로 조성되는 거대구조로 재조립될 수 있다.

탄소 나노튜브는 산소-함유기의 높은 표면적 농도를 산출하도록 산화될 수 있다(Bening et al. 1990, 11, 29, WO 90/1422로 공개된 PCT/US 90/02667; McCarthy, T. and Bening, R., Polymer Preprints, (1), 420 (1990)). 이 산화된 나노튜브는 극성 용매에서 쉽게 그리고 높은 정도로 분산가능하고 약 1.0 g/cc와 같은 높은 밀도의 매트를 형성한다. 또한, 그들의 산성 기능기는 전통적인 유기 반응에 의하여, 그들에 의하여 넓은 범위의 표면 친수성 또는 소수성을 제공할 수 있는 실질적으로 어떠한 원하는 2차 기능기로도 전환될 수 있다.

탄소 나노섬유의 벽은 탄소 원자의 한 층으로부터 형성될 수 있다. 이 한 층 섬유는 낮은 밀도와 극히 작은 직경을 갖는 높은 표면 대 부피비를 갖는 구조로 조립되기 위하여 사용된다. 그들은 또한 실질적으로 열처리에 의해 침착된 탄소를 갖지 않는다.

피브릴은 전기 전도성이다. 각 피브릴의 전도성을 측정하기 어렵지만, $9.5 (\pm 4.5) \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ 의 측정된 고유저항치를, 전형적으로 흑연성 탄소에 대하여 측정되는 것보다 약간 높은 저항치, 산출하는 시도가 있었다(Whitesides, G. and Weisbacher, C.S., '개별 탄소 나노튜브의 전도성 측정', 1994, 샌프란시스코 MRS 회의 발표). 매트 전극으로 압축될 때, 실온에서 온도의 함수로서의 고유저항을 조심스럽게 측정하여 $24/10 \Omega \text{ cm}$ 를 얻는다.

그들의 직경이 작기 때문에, 피브릴은 BET 측정으로 결정되어 약 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는다. 표면적의 값은 평균 피브릴 차원에 기초한 계산에 의하여서도 도달될 수 있다. 이 계산과 BET 측정의 일치는 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 가 피브릴의 외표면의 전부임을 보여준다. 피브릴 매트 전극의 분석적 전기화학성은 피브릴의 모든 표면적이 전기화학적 과정에서 사용가능함을 보여준다. 예를 들어, 피브릴 매트 전극의 이중 층 충전 용량은 넓은 범위의 피브릴 매트 밀도에 걸쳐 피브릴의 질량에 따라 선형으로 변화한다.

나노튜브 전극의 비용량은 표면 변형에 의하여 더욱 증가될 수 있다. 유리하게, 나노섬유는 기능화된 나노섬유, 예를 들면, 표면이 기능적인 화학적 부분을 갖도록 균일하게 또는 불균일하게 변형된 나노섬유이다. 나노섬유 표면은 산화의 또는 다른 화학적 매질과의 반응에 의하여 기능화될 수 있다. 나노섬유의 표면은 화학적 반응 또는 스스로 화학적 반응성을 갖는 종류의 물리적 흡수에 의하여 균일하게 변형될 수 있다. 나노섬유의 표면은 예를 들어 산화에 의하여 변형될 수 있고, 다른 기능기에 의하여 더 변형될 수 있다. 나노섬유 표면은 나노섬유가 화학적으로 반응되거나 다양한 기질내의 화학적 집단과 물리적으로 결합될 수 있도록 일련의 기능기에 의하여 변형될 수 있다.

나노섬유의 복잡한 구조는 연결체 화학의 범위에 따라 피브릴 상의 기능기를 서로 연결함으로써 얻어질 수 있다.

기능화된 나노섬유와 이를 만드는 방법이 참고문헌으로 포함되는 1994, 12, 8.에 출원된 미합중국 특허 출원 제 08/352,400 '기능화된 나노튜브'에서 제시된다.

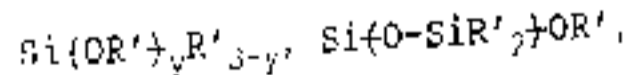
1989, 5, 15, 출원된 McCarthy 등의 미합중국 특허출원 제351,967호는 피브릴을 피브릴의 표면을 산화시키기에 충분한 반응조건(예를 들면, 시간, 온도 및 압력)에서 황산, 염화칼륨을 포함하는 산화제와 접촉시키는 것을 포함하는 탄소 피브릴의 표면 산화 공정을 설명한다. McCarthy 등의 방법에 따라 산화된 피브릴은 불균일하게 산화된다. 즉, 탄소 원자가 카복실, 알데히드, 케톤, 페놀 및 다른 카보닐 기의 혼합물에 의하여 치환된다.

나노섬유는 질산 처리에 의하여 또한 불균일하게 산화된다. 국제출원 PCT/US94/10168은 기능기의 혼합물을 포함하는 산화된 피브릴의 형성을 개시한다. Hoogenvaad, M.S., 등 ('신규한 탄소 지지대 상에 지지된 금속촉매', 1994, 9, 벨기에 브뤼셀 미형 촉매의 제조를 위한 과학적 기초에 관한 6회 국제회의에서 발표)은 또한 귀금속 지지된 피브릴의 제조에서 피브릴 표면을 최초로 질산으로 산화하는 것이 유익함을 발견하였다. 이러한 산의 전처리는 탄소-지지된 신규한 금속 촉매의 제작에서 표준 단계이다. 이러한 탄소의 보통의 공급원의 경우, 산의 전처리는 그것을 기능화하기 위하여 불필요한 물질의 표면을 많이 청소하는 것으로 작용한다.

나노섬유는 바람직하게 광범위하게 일반식 $[\text{C}_n\text{H}_L]_m$ 을 갖는 기능화된 나노섬유이다.

여기에서 n은 정수이고, L은 0.1n보다 작은 수이고, m은 0.5n보다 작은 수이다.

각 R은 동일하고 SOH, COOH, NH, OH, O, CHO, CN, COCl, 할라이드, COSH, SH, R', COOR', SR', SIR',



R', Li, AIR', Hg-X, TlZ 및 Mg-X로부터 선택된다.

y는 3과 같거나 작은 정수이고,

R'는 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 시클로알킬, 아르알킬 또는 헤테로아르알킬이고,

R'는 플로로알킬, 플로로아릴, 플로로시클로알킬, 플로로아르알킬 또는 시클로아릴이고,

X는 할라이드, 및

Z는 카복실레이트 또는 트리플로로아세테이트이다.

탄소 원자, C, 은 나노섬유의 표면 탄소이다.

나노섬유는 또한 불균질하게 치환된 나노섬유를 포함한다. 또한 일반식 $[C_nH_L+[(R'-R)]_m]$ 을 갖는 기능화된 나노섬유를 포함한다. 여기서 n, L, m, R' 및 R은 상기와 같은 의미를 갖는다.

균질하게 또는 불균질하게 치환된 나노섬유 모두에서, 표면 원자 C은 반응된다. 흑연 나노섬유의 표면 층에 있는 대부분의 탄소원자는, 흑연에서와 같이, 기저 평면 탄소이다. 기저 평면 탄소는 화학적 공격에 대하여 상대적으로 불활성이다. 예를 들면, 흑연 평면이 나노섬유를 완전히 감싸지 못한 불완전 점에, 흑연 평면의 주변 탄소 원자와 유사한 탄소 원자가 있다(Urry, 기초 탄소의 평형 화학, Wiley, New York 1989, 주변 탄소와 기저 평면 탄소에 대한 논의를 위하여 참조).

불완전 점에서 나노섬유의 아래, 내부의 주변 또는 기저평면 탄소는 노출될 수 있다. 용어 표면 탄소는 가장 바깥쪽 층의 불완전한 점에서 노출될 수 있는 아래 층의, 기저 평면 및/또는 주변 모두의 탄소, 뿐만 아니라, 기저평면과 주변, 나노섬유의 가장 바깥쪽 층의 모든 탄소를 포함한다. 주변탄소는 반응성이고 탄소 결합가를 만족시키는 약간의 이형원자 또는 집단을 포함하여야 한다.

상기에서 기술된 치환된 나노섬유는 유리하게 더욱 기능화될 수 있다. 그러한 조성물은 일반식 $[C_nH_L+ A_x]_m$ 의 조성물을 포함한다. 여기서 탄소는 나노섬유의 표면탄소이고, n,L 및 m은 상기에서 기술된 바와 같고,

A는 $OV, NHV, \begin{matrix} \circ & \circ & \circ & \circ \\ | & & & \\ C-OY, & C-NR'Y, & C-SY, & C-Y, \\ -CR' & -OY, & N=Y & \text{또는} & C=Y \end{matrix}$ 으로부터 선택된다.

Y는 단백질, 펩타이드, 효소, 할체, 뉴클레오타이드, 올리고뉴클레오타이드, 할원 또는 효소 기질, 효소 저해제 또는 효소기질의 전이상태 유사체의 적당한 기능기이거나 R'-OH, R'-NH, R'-SH, R'-CHO, R'-CN,

R'-X, R'-SiR', R'-Si(OR')₃R'_{3-y}, R'-Si(O-SiR')₂OR', R'-R', R'-N-CO,

$(C_2H_4O)_wH, (C_2H_6O)_wR', (C_2H_4O)_w^-$ R', (CHO)H, (CHO)-R', (CHO)-R' 및 R'로부터 선택되고, w는 1보다 크고 200보다 작은 정수이다.

$[C_nH_L+[(R'-R)]_m]$ 구조의 기능적 나노섬유는 일반식 $[C_nH_L+[(R'-A)]_m]$ 을 갖는 조성물을 생성하기 위하여 기능화될 수 있다. 여기에서 n, L, m, R' 및 A는 상기 정의된 바와 같다.

본원발명의 전극은 또한 특정 환상 화합물이 흡수된 나노섬유를 포함한다. 이것은 일반식

$[C_nH_L+[X-R]_a]_m$ 의 문제의 조성물을 포함한다. 여기서 n은 정수이고, l은 0.1보다 작은 수이고, m은 0.5n 보다 작고, a는 0 또는 10보다 작은 수이고, X는 다핵 방향족, 다이핵 방향족 또는 금속다이 핵 방향족 부분이고, R은 위에서 언급된 바와 같다.

바람직한 환상 화합물은 Cotton and Wilkinson, 의 76면에 기술된 평면 거대한환상이다. 흡수시키기에 보다 바람직한 환상 화합물은 포피린 및 프탈로시아닌이다.

흡수된 환상 화합물은 기능화될 수 있다. 이러한 조성물은 일반식 $[C_nH_L+[X-A]_a]_m$ 의 화합물을 포함한다. 여기서 m, n, L, a, X는 상기에서 정의된 바와 같고, 탄소는 상기에서 기술된 실질적으로 원통형인 흑연 나노섬유의 표면 탄소이다.

상기와 같이 기능화된 탄소 나노섬유는 매트릭스에 혼입될 수 있다. 바람직하게, 매트릭스는 유기 중합체(예를 들면, 에폭시, 비스마레이미드, 폴리아미드 또는 폴리에스테르 수지와 같은 열경화성 수지; 열가소성 수지; 반응 주입 금형 수지; 또는 천연고무, 스티렌-부타디엔 고무 또는 시스-1,4-폴리부타디엔과 같은 탄성중합체); 무기 중합체(예를 들면, 유리와 같은 중합 무기 산화물), 금속(예를 들면, 납 또는 구리) 또는 도자기 물질(예를 들면, 포틀랜드 시멘트)이다.

탄소 나노섬유를 상기 나노섬유의 표면을 산화시키기에 충분한 시간 동안 강한 산화제와 접촉시키고, 나아가 상기 나노섬유를 산화된 표면에 기능기를 부가하기에 적당한 반응물과 접촉시킴으로써 탄소 섬유의 표면에 기능기를 도입할 수 있다. 바람직하게, 산화제는 강산 내 알칼리 금속 염소산염 용액을 포함한다. 다른 실시예에서, 알칼리 금속 염소산염은 염소산 나트륨 또는 염소산 칼륨이다. 바람직한 실시예에서 사용된 강산은 황산이다. 충분한 산화시간은 약 0.5 시간에서 24 시간이다.

탄소 나노섬유의 네트워크는 나노섬유의 표면을 산화시키기에 충분한 시간 동안 탄소섬유를 강한 산화제와 접촉시키고, 표면이 산화된 나노섬유를 나노섬유 표면에 기능기를 부가하기에 적당한 반응물과 접촉시키고, 나아가 표면이 기능화된 나노섬유를 탄소 나노섬유의 네트워크를 생성하기에 효과적인 교차-연결제와 반응시킴으로써 생성된다. 바람직한 교차-연결제는 폴리올, 폴리아민 또는 폴리카복실산이다.

기능화된 나노섬유는 나노섬유의 견고한 네트워크의 형태일 수 있다. 산-기능화된 나노섬유의 잘 분산된 3차원 네트워크는, 예를 들어, 견고한 네트워크를 형성하기 위하여 산성 집단 (피브릴 간)을 폴리올 또는 폴리아민과 교차 연결시킴으로써 안정화될 수 있다.

나노섬유 입자는 또한 본원발명의 기능화된 나노섬유를 연결시킴에 의하여 형성된 3-차원 네트워크를 포함한다. 이 복합체는 직접적 결합 또는 화학적 부분을 포함하는 하나 이상의 연결제에 의하여 연결된 두개 이상의 기능화된 나노섬유를 포함한다. 이 네트워크는 현저히 균일한 동등한 구멍 크기의 다공성 배치를 포함한다.

비록 나노섬유 사이의 틈이 크기 및 형상에 있어서 규칙적이지 않지만, 구멍으로 여겨질 수 있고, 다공

성 배지를 특성화하기 위하여 사용하는 방법으로 특성화될 수 있다. 그러한 네트워크 내의 튜브의 크기는 나노섬유의 분산의 정도와 농도 및 교차-연결제의 사슬 길이와 농도에 의하여 조절될 수 있다.

나노섬유 표면의 화학적 변형 방법 나노섬유 표면에 핵종을 물리적으로 흡수시키는 방법은 각각의 경우에 나노섬유 표면에 결합된 기능적 부분을 제공하기 위하여 여기에 기술된다. 본원발명의 기능화된 나노섬유는 설폰화, 탈산소화된 나노섬유 표면에 전자친화적 부가 또는 금속화에 의하여 직접적으로 생성될 수 있다. 마크 성장된 나노섬유가 사용되는 경우, 기능화 전에 광범위한 정제가 요구된다. Ebbesen 등(Nature 519 (1994))이 이러한 정제방법을 제공한다.

바람직하게, 탄소 나노섬유는 기능화제와 접촉하기 전에 전처리된다. 그러한 처리는 나노섬유를 용매에 분산시키는 것을 포함한다. 산화된 피브릴은 비산화 피브릴보다 액상 배지에 더 쉽게 분산된다. 기능화된 피브릴은 액상 또는 극성 용매에 쉽게 분산되고 기능성이 교차-연결점을 제공하기 때문에 이상적이다. 탄소 나노섬유는 그 이상의 공정 전에 여과되고 건조될 수 있다. 중간- 및 거대공(2 nm 이상의 구멍)을 가진 안정하고 다공성인 3차원구조가 본원발명에서 유용하다. 피브릴이 개별적으로 분산될 수 있기 때문에, 교차-연결에 의하여 안정화된 잘 분산된 샘플은 그러한 구조를 형성할 수 있게 한다.

0에 가까운 산화환원 전위(NHE)를 갖는 패러다의 전극을 형성하기 위하여, 0에 가까운 산화환원 전위를 갖는 표면기가 도입된다. 이러한 표면기는 유리하게 이황화물 및 사차 아민을 포함한다. 황화물 또는 적절한 아민은 매트릭스로 조립되기 전에 피브릴의 존재하에 유리하게 흡수되거나 침전된다.

시험장치는 축전기를 닮게 조립되었다. 도 1은 장치의 도식적 그림을 보여준다. 대부분의 경우에서, 시험장치는 전해질로서 38중량%의 황산을 사용하는 0.001 인치 두께의 중합체 분리체에 의하여 분리된 두 개의 동일한 탄소 나노섬유 전극(전형적으로 0.5 인치 직경 및 0.001 인치 두께)을 갖는다. 경우에 따라서, 4 M 수산화칼륨이 전해질로서 사용되었다. 전도성 고무가 전류 수집기로서 사용되었다. 고무 시트는 또한 니켈 판을 황산 침식으로부터 보호했다. 등가 연속 저항(E.S.R.)은 0 볼트 바이어스 전압, 1 kHz에서 측정되었다. 용량은 항전류 충전 방법에 의하여 측정되었다. 합성 전극은 황산 전해질에 의하여 쉽게 적셔졌다. 시험 셀의 E.S.R.은 대략 0.1 Ω 이었다. 그것은 측정하는 동안에 안정되게 유지되었다. 용량은 일반적으로 두번째 충전 후에 안정된 상태에 도달하였다.

하기 제공된 실시예에 제시된 방법에 따라 여러개의 다른 합성 전극이 마련되었다. 실시예에서 제공된 각각의 합성 전극에 대하여, 전극 두께, 전극 밀도 (g/cm^2), 시험 축전기의 등가 연속 저항(E.S.R.), 전극의 비용량(C) 및 전극의 습중량(건중량의 두 배)에 기초한 장치 용량(C)이 측정되었다(표 1 참조). C 열(전극의 비용량)에서, 5 mA와 10 mA가 시험을 위하여 사용된 항충전 전류이다. 표 1의 '형태'로 표시된 열에서, 약자 0-CC는 질산 산화된 CC-탄소 피브릴을 나타낸다.

합성 전극 211-6-1 에서 211-8-1, 211-10-1, 211-14-1, 211-19-1, 211-24-1 및 211-31-1 은 실시예 2에서 기술된다. 질산 처리된 CC 피브릴과 활성화된 탄소(Nuchar SN-20, Westvaco Corp.)가 사용되었다. 산화된 피브릴 대 활성화된 탄소의 비와 마지막 처리 온도는 '형태' 열에서 나열된다. 전극 샘플 211-31-1은 아르곤 존재하에 가열되었고; 모든 다른 것들은 공기중에서 가열되었다. 전극 211-4-1은 받은대로의 Nuchar SN-20이 사용된 것 이외에는 같은 방법에 의하여 제조되었다.

샘플 211-18-1, 211-21-1, 216-26-1, 216-30-1 및 216-50-1은 실시예 2에 제시된 방법과 같은 방법에 의하여 다른 활성화된 탄소를 사용하여 제조되었다. 활성화된 탄소는 각각 211-18-1과 211-21-1, 216-50-1, 216-26-1 및 216-30-1에 대하여 질산 처리된 생선가시 피브릴(직경 $\sim 30nm$), 미산화탄소-처리된 생선가시 피브릴, C-30 및 M-30이었다. C-30과 M-30은 Spectracorp로부터 얻었고, 얻은 상태대로 사용하였다.

합성 전극 211-72-1 과 216-5-1 제조 방법은 각각 실시예 3 및 4 에서 기술된다. 전극 216-27-1 제조방법은 실시예 6에서 기술되고 합성 전극 205-66-1의 제조방법은 실시예 1에서 기술된다

도면의 간단한 설명

도 1은 니켈판, 고무 전류 수집기, 피브릴 합성 전극 및 분리체를 보이는 한 셀 시험 장치의 도식적 표현이다.

도 2는 피브릴 네트워크에 연결된 활성화된 탄소 입자를 보이는 합성 전극의 주사형 전자현미경 사진이다.

실시예

하기 실시예는 본원발명의 범위에 속하는 몇몇 생성물 및 이들을 생성하는 방법의 예시이다. 그들은 어떤 형식으로든 본원발명을 제한하는 것으로 생각되지 않는다. 본원발명과 관련하여 여러가지 변화 및 변형이 가능하다.

표 1, 책 제 205-66-1 참조

전극을 RCI XH 0 (Aldrich, 변형없이 사용되었다) 15mg를 물 10cc에 용해시킨 졸-겔 방법에 의하여 만들었다. 산화된 히페리온 탄소 나노섬유 50mg를 물 10cc에 분산시켰다. RCI XH 0 용액을 강하게 교반하

면서 피브릴 분산액에 적가하였다. 0.1 M 수산화 나트륨 용액을 RCI XH 0/피브릴 분산액에 산도가 70이 될 때까지 첨가하였다. 분산액을 직경 1.5 인치의 매트가 얼어질 때까지 여과하고 세척하였다. 공기 중에서 170°C로 12시간동안 가열한 후, 매트를 전기화학적 축전기용 전극으로서 시험하였다.

5.31 과 5.32 mg의 중량 및 0.5 인치의 직경을 갖는 두 개의 전극을 매트로부터 생성하였다. 단일 셀 전기화학적 축전기를 전해질로서 38% 황산을 이용하는 0.001 인치 두께의 중합체 분리체에 의하여 분리된 이 두 전극으로 만들었다. 할전류 충전 방법에 의하여 측정된 합성 전극의 비용량은 249 F/g이었다. 이 시험 결과는 표 1, 책 제205-66-1 에서 보여진다.

Westvaco 사로부터 얻는 활성화된 탄소(SN-20)를 무기 불순물을 제거하기 위하여 60% 질산으로 처리하였다. 산으로 세척된 활성화된 탄소 0.267g을 대리석 교반 모르타르로 15분동안 분쇄했다. 활성화된 탄소 대 피브릴의 비율이 2/1인 합성 전극이 아래 단계에 따라 만들어졌다. 산으로 세척된 활성화된 탄소 0.267g과 산화된 히페리온 CC 피브릴 0.133g을 각각 물 150cc에 분리 분산시켰다. 활성화된 탄소 분산액에 5 방울의 Triton-100을 첨가하였다. 두 분산액을 혼합하였다. 500w 초음파 용기로 5분간 고주파 분쇄 처리한 후, 혼합액을 여과하고 세척하여 직경 3.5 인치의 매트를 얻었다. 매트를 공기 중에서 350°C로 4시간동안 가열하였다.

활성화된 산소와 피브릴의 비율이 1/1 및 1/3인 전극을 같은 방법에 의하여 생성하였다.

전극은 주사 전자현미경으로 특징지워졌다. 도 1에서 보는 바와 같이 활성화된 탄소 입자는 피브릴 네트워크와 연결되어 있다. 상기 기술된 시험 장치를 사용하여 전극의 용량을 시험하였다. 결과는 표 1 에 요약된다.

히페리온 CC 피브릴 10g과 산으로 세척된 Nuchar SN-20(Westvaco) 20g을 공 분쇄기를 이용하여 혼합하였다. 피브릴과 활성화된 탄소의 혼합물 0.15g을 물 100cc에 분산시킨 후, 여과시키고 여과된 매트를 120°C에서 건조시키고 마지막으로 매트를 공기중에서 350°C로 가열하여 직경 3.5 인치의 매트를 생성하였다. 매트는 0.0019 인치의 두께, 0.58 g/cc의 밀도와 139.4 F/g의 비용량을 가졌다. 결과는 표 1, 책: 211-72-1에 요약된다.

히페리온 CC 피브릴 10g과 산으로 세척된 Nuchar SN-20 20g을 600cc의 물에 첨가하였다. 혼합물을 12시간동안 공 분쇄한 후, 여과하고 120°C에서 건조시켰다. 건조물 0.26g을 상기 기술된 방법에 따라 직경 3.5 인치의 매트로 만들었다. 매트는 0.0026 인치의 두께, 0.59 g/cc의 밀도, 113 F/g의 비용량을 갖는다(표 1, 책:216-5-1 참조).

활성화된 탄소 C-30 (Spectracorp) 0.2g을 대리석 교반 모르타르와 함께 15분간 분쇄하고나서, 50 cc 물에 분산시켰다. 산화된 CC 피브릴 0.1g을 50cc에 분산시켰다. Triton-100 5 방울을 C-30 분산액에 첨가하였다. 두 분산액을 혼합한 후, 혼합액을 500W의 초음파 용기에서 초음파 분쇄하고 나서 여과, 세척하고 3.5 인치의 매트를 형성하도록 건조시켰다. 마지막으로 매트를 공기중에서 350°C로 4시간 동안 가열하였다. 매트의 비용량은 144 F/g이었다(표 1, 책 제216-26-1 참조).

피브릴-활성화된 탄소 합성 전극에 관한 실시예에 대하여서는 표 1, 책 제 211-4-1, 211-6-1, 211-10-1, 211-14-1, 211-18-1, 211-19-1, 211-21-1, 211-24-1, 211-31-1, 216-26-1, 216-30-1 및 216-50-1 호 참조.

직경 0.5 인치인 세개의 전극을 2M Ni(NO₃) 용액에 12시간동안 담구어져있던 산화 히페리온 피브릴로부터 만들어졌다. 180°C에서 건조시킨 후에, 매트를 공기 중에서 300°C로 1시간동안 가열하여, 탐침된 Ni(NO₃)를 NiO로 전환시켰다. 질량이 13.5% 증가되었으며, 이는 매트상에 13.5 %의 NiO가 적재되었음을 암시한다. 두 개의 매트를 전해질로서 4M 수산화나트륨을 이용하여 시험 전기화학적 축전기로 만들었다. 피브릴-산화니켈 전극에 대하여 54.5 F/g의 비용량이 측정되었다. 결과는 표 1, 책 제216-27-1호 에 보여진다.

두 영역 로(爐)내에서 산화피브릴 매트를 1000-1400°C 온도의 고온 영역에 방치하고, MoO₃ 1g을 800°C의 찬 영역에 방치하였다. 로는 흐르는 아르곤 60cc/m으로 관통되어 피브릴 매트의 표면에 MoO 증기를 전달하였다. MoC 층이 피브릴 매트 표면에 형성되었다. 층의 두께는 반응기간에 의하여 조절될 수 있다.

산화된 피브릴 매트에 2M (NH₄)₂MoO₇ · 6H₂O를 탐침시켰다. 120°C에서 건조시킨 후, 매트를 공기중에서 400°C로 6시간동안 가열하여, 탐침된 (NH₄)₂MoO₇

· 6H₂O를 MoO₃로 분해시켰다. 마지막으로 매트를 흐르는 CH₄/H₂ (3/1)로 300°C에서 2시간동안, 400°C에서

2시간동안, 500°C에서 12시간동안 가열하여 MoO 를 MC 로 전환시켰다.

피브릴-Mo N 전극를 흐르는 암모니아와 함께 MoO 적재된 피브릴 매트 의 온도-프로그램된 환원(실시예 8 에서 기술된 바와 같이)에 의하여 생성하였다. 환원 온도는 실온에서부터 700°C 까지 1°C/분의 속도로 증가되고, 700°C에서 4시간동안 유지되었다.

책 #	형태	두께	밀도 (g/cm ³)	E.S.R (Ω)	CV(F/g) 1	CP(F/g) ²	비고
211-4-1	0-CC/ 활성화된 탄소 (1/1), 350°C	0.0043'	0.47	0.079	15.1	121	AC는 받은대로 사용됨
211-6-1	0-CC/ 활성화된 탄소 (1/1), 350°C	0.003'	0.79	0.107	18.5	148	AC는 산으로 세척됨
211-8-1	0-CC/ 활성화된 탄소 (1/2), 350°C	0.0049'	0.73	0.09	24.4	195	AC는 산으로 세척됨
211-10-1	0-CC/ 활성화된 탄소 (1/2), 450°C	0.003'	0.45	0.095	9.1	72.7	
211-14-1	0-CC/ 활성화된 탄소 (1/3), 350°C	0.0046'	0.53	0.085	15.8	126	
211-18-1	0-CC/생선가시 피브릴 (1/3), 350°C	0.0048'	0.66	0.069	5.45	43.4	
211-19-1	0-CC/ 활성화된 탄소 (1/3), 350°C	0.004'	0.64	0.109	18.29	146	
211-21-1	0-CC/생선가시 피브릴 (1/1), 350°C	0.0046'	0.80	0.102	7.39	59.12	
211-24-1	0-CC/ 활성화된 탄소 (1/2), 350°C	0.0047'		0.069	24.18 28.96	193.4(10mA) 231.7(5mA 정전류 충전)	
211-31-1	0-CC/ 활성화된 탄소 (1/2), 마르곤 하에서 700 °C	0.006'	0.54	0.156	22.1 35.46	176.8(10mA) 283.7(5mA)	
211-72-1	만들어진 대로 CC와 AC(1/2)의 혼합물로 부터 매트 생성, 공 분쇄에 의하여 혼합	0.0019'	0.58	0.093	17.4	139.4	

216-5-1	0-CC와 AC(1.2)의 혼합물로부터 매트 생성, 공 분쇄에 의하여 혼합	0.0026'	0.59	0.76	14.1	113.1	
216-26-1	0-CC/활성화된 탄소 C-30(1/2)	0.032	0.62	0.075	18	144(10mA)	
216-27-1	표면에 NiO 13.7%를 갖는 산화 피브릴 매트			0.114	6.8	54.5	
205-66-1	20% RuO2로 변형된 0-CC	0.0016'		0.293	31	2493	
216-30-1	0-CC/활성화된 탄소 M-30(1/2)	0.005'	0.39	0.071	20.1	164	Spectracorp로부터의 AC
211-50-1	생선가시 섬유와 산화 피브릴 (2/1)의 혼합물로부터 생성된 매트	0.0022	0.53	0.113		44.8	생선가시 섬유는 800°C에서 1시간 동안 이산화탄소로 활성화

(57) 청구의 범위

청구항 1. 하기를 포함하는 전기화학적 축전기용 전극에 사용하기 위한 조성물:

- a) 전기화학적 활성 물질; 및
- b) 약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 탄소 나노섬유.

청구항 2. 하기를 포함하는 전기화학적 축전기용 전극에 사용하기 위한 조성물:

- a) 전기화학적 활성 물질; 및
- b) 전기적 용량을 나타내고 전극을 결합시키는 작용을 하는 약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 탄소 나노섬유.

청구항 3. 제1항에 있어서, 탄소 나노섬유가 실질적으로 원통형이고, 실질적으로 일정한 직경을 가지며, 나노섬유의 축을 중심으로 하는 흑연층을 가지며, 실질적으로 열처리된 탄소 침착물이 없는 조성물.

청구항 4. 제1항에 있어서, 전기화학적 활성물질이 활성화된 탄소, 탄소 공기겔, 중합체로부터 얻는 탄소 거품, 산화물, 합수 산화물, 탄화물, 질화물 및 전도성 중합체로 구성된 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 5. 제4항에 있어서, 산화물 및 합수 산화물이 RuO, IrO, NiO, MnO, VO, PbO 및 Ag O로 구

성된 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 6. 제4항에 있어서, 전도성 중합체가 MoC, MoN, WC 및 WN로 구성된 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 7. 제4항에 있어서, 전도성 중합체가 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 및 그들의 유도체로 구성된 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 8. 제1항에 있어서, 나노섬유가 실질적으로 미세공이 없는 조성물.

청구항 9. 제1항에 있어서, 나노섬유가 기능화된 조성물.

청구항 10. 제9항에 있어서, 나노섬유가 퀴논, 하이드로퀴논, 사차 방향족 아민, 머캅탄 및 이황화물로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 기능기로 기능화된 조성물.

청구항 11. 제1항에 있어서, 나노섬유가 열처리된 탄소성 중합체의 한 층의 얇은 코팅으로 덮힌 조성물.

청구항 12. 제11항에 있어서, 코팅층이 페놀릭-포름알데히드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌 DVB, 셀룰로오스 중합체 및 H-수지로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 중합체를 포함하는 조성물.

청구항 13. 제1항에 있어서, 상기 나노섬유가 서로 꼬이고 서로 연결되어 견고한 다공 탄소 구조를 형성하는 조성물.

청구항 14. 제1항에 있어서, 상기 나노섬유의 직경이 약 1000 Å 이하인 조성물

청구항 15. 제1항에 있어서, 상기 나노섬유의 직경이 약 35에서 75 Å이고, 실질적으로 일정한 직경을 갖는 실질적인 원통형이고, 원통형 축에 대하여 실질적으로 직각인 c-축을 갖으며, 실질적으로 열처리된 침착된 탄소를 갖지 않는 조성물.

청구항 16. 제1항에 있어서, 탄소 나노섬유가 한 층의 탄소 원자를 포함하는 벽을 갖는 조성물.

청구항 17. 하기를 포함하는 전기화학적 축전기용 전극에 사용하기 위한 조성물:

a) 활성화된 탄소, 탄소 공기겔, 중합체로부터 얻는 탄소 거품, 산화물, 합수 산화물, 탄화물, 질화물 및 전도성 중합체로 구성된 군으로부터 선택되는 전기화학적 활성물질; 및

b) 전기적 용량을 나타내고 전극을 결합시키는 작용을 하는, 약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 탄소 나노섬유, 상기 나노섬유는 실질적으로 원통형이고, 실질적으로 일정한 직경을 가지며, 나노섬유의 축을 중심으로 하는 흑연층을 가지며, 실질적으로 열처리된 탄소 침착물이 없다.

청구항 18. 하기를 포함하는 전기화학적 축전기용 합성 전극:

a) 전기화학적 활성 물질; 및

b) 약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 탄소 나노섬유.

청구항 19. 하기를 포함하는 전기화학적 축전기용 합성 전극:

a) 전기화학적 활성 물질; 및

b) 전기적 용량을 나타내고 전극을 결합시키는 작용을 하는 약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 탄소 나노섬유.

청구항 20. 제18항에 있어서, 탄소 나노섬유가 기능화된 합성 전극.

청구항 21. 제18항에 있어서, 나노섬유가 서로 꼬이고 연결되어 견고한 다공성 탄소 구조를 형성하는 합성 전극.

청구항 22. 제18항에 있어서, 나노섬유가 열처리된 탄소성 중합체의 한 층의 얇은 코팅으로 덮힌 합성 전극.

청구항 23. 제18항에 있어서, 상기 나노섬유가 1000 Å이하의 직경을 갖는 합성 전극.

청구항 24. 제18항에 있어서, 상기 나노섬유의 직경이 약 35에서 75 Å이고, 실질적으로 일정한 직경을 갖는 실질적인 원통형이고, 원통형 축에 대하여 실질적으로 직각인 c-축을 갖으며, 실질적으로 열처리된 침착된 탄소를 갖지 않는 합성 전극.

청구항 25. 제18항에 있어서, 탄소 나노섬유가 한 층의 탄소 원자를 포함하는 벽을 갖는 합성 전극.

청구항 26. 전기화학적 활성 물질 및 전기적 용량을 나타내고 전극을 결합시키는 작용을 하는 약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 탄소 나노섬유를 포함하는 합성 전극을 포함하는 전기화학적 축전기.

청구항 27. 하기를 포함하는 전기화학적 축전기:

a) 각각이 전기화학적 활성 물질 및 전기적 용량을 나타내고 전극을 결합시키는 작용을 하는 약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 탄소 나노섬유를 포함하는 제1 및 제2의 합성 전극; 및

b) 상기 제1 및 제2 전극 사이에 위치하는, 전기적으로 비전도성이고 이온적으로 전도성인 물질을 포함하는 전극 분리체.

청구항 28. 제27항에 있어서, 제1 및 제2 전극의 나노 섬유가 기능화된 전기화학적 축전기.

청구항 29. 제27항에 있어서, 나노섬유가 퀴논, 하이드로퀴논, 사차 방향족 아민, 머캅탄 및 이황화

물로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 기능기로 기능화된 전기화학적 축전기.

청구항 30. 제27항에 있어서, 제1 전극의 나노섬유가 제2 전극의 나노섬유와 같은 기능기로 기능화된 전기화학적 축전기.

청구항 31. 제27항에 있어서, 제1 전극의 나노섬유가 제2 전극의 나노섬유와 다른 기능기로 기능화된 전기화학적 축전기.

청구항 32. 제27항에 있어서, 제1 및 제2 합성 전극의 나노섬유가 실질적으로 원통형이고, 실질적으로 일정한 직경을 가지며, 나노섬유의 축을 중심으로 하는 흑연층을 가지며, 실질적으로 열처리된 탄소 침착물이 없는 전기화학적 축전기.

청구항 33. a) 전기화학적 활성 물질을 물에 용해시켜 활성 물질 용액을 형성하고,

b) 나노섬유를 물에 분산시켜 나노섬유 분산액을 형성하고,

c) 활성 물질 용액을 나노섬유 분산액에 교반하면서 첨가하여 합성 혼합액을 형성하고,

d) 합성 혼합액을 여과하고 세척하여 피브릴 매트와 활성 물질을 포함하는 합성 전극을 생성하는 단계를 포함하는,

a) 산화물, 합수 산화물, 탄화물 및 질화물로 구성되는 집단으로부터 선택되는 전기화학적 활성 물질, 및

b) 전기적 용량을 나타내고 전극을 결합시키는 작용을 하는 약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 탄소 나노섬유를 포함하는 합성 전극 제조 방법.

청구항 34. 제33항에 있어서, 합성 혼합액을 여과하고 세척하기 전에 산도를 조정하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 35. a) 전기화학적 활성 물질을 물에 분산시켜 활성 물질 분산액을 형성하고,

b) 나노섬유를 물에 분산시켜 나노섬유 분산액을 형성하고,

c) 활성 물질 분산액과 나노섬유 분산액을 화합시키고, 및

d) 화합된 분산액을 여과하고 세척하여 합성 전극을 생성하는 단계를 포함하는,

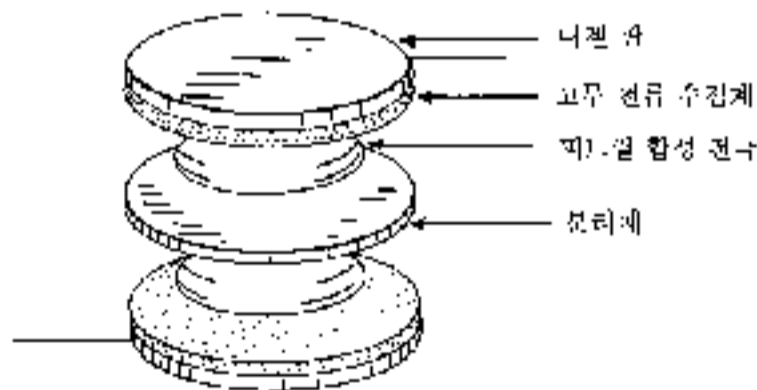
a) 활성화된 탄소와 전도성 중합체로 구성되는 집단으로부터 선택되는 전기화학적 활성물질, 및

b) 전기적 용량을 나타내고 전극을 결합시키는 작용을 하는 약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 탄소 나노섬유를 포함하는 합성 전극을 제조하는 방법.

청구항 36. 제35항에 있어서, 활성물질 분산액을 형성하기 전에, 무기 불순물을 제거하기 위하여 활성물질을 가열하는 단계를 더 포함하는 방법.

도면

도면1



도면2

