

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
H01G 4/12

(11) 공개번호 특2000-0011057
(43) 공개일자 2000년02월25일

(21) 출원번호	10-1998-0709209	(87) 국제공개번호	W0 1997/43774
(22) 출원일자	1998년11월14일	(87) 국제공개일자	1997년11월20일
번역문제출일자	1998년11월14일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/08256		
(86) 국제출원출원일자	1997년05월15일		
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 가나 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 가나 케냐 EA 유라시아특허 : 아르메니아 벨라루스 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 오스트리아 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국 국내특허 : 아일랜드 오스트레일리아 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 쿠바 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본		
(30) 우선권주장	60/017,609 1996년05월15일 미국(US)		
(71) 출원인	하이페리온 커탈리시스 인터내셔널 인코포레이티드 미국 매사추세츠 02138 캠브리지 스미스 플레이스 38		
(72) 발명자	테넌트 하워드 미국 펜실베이니아 19348 케네쓰 스퀘어 캔들러 밀 로드 301 모이 데이빗 미국 매사추세츠 01890 윈체스터 에드워드 드라이브 21 니우 훈-밍 미국 매사추세츠 02144 써머빌 스틸링 스트리트 7		
(74) 대리인	차윤근		

심사청구 : 없음

(54) 전기화학 캐패시터내 사용용 흑연 나노섬유

요약

관형 풀러렌(보통 버키튜브라 함)을 포함하는 흑연 나노섬유, 화학 치환에 의해서 작용화되는 나노튜브 및 피브릴이 전기화학 캐패시터의 전극으로서 사용된다. 흑연 나노섬유 기체 전극은 전기화학 캐패시터의 성능을 증가시킨다.

배경도

도1

명세서

기술분야

본 출원은 일반적으로 전기화학 저장 장치, 좀더 상세하게는 전기화학 캐패시터내 전극으로서 흑연 나노섬유의 적용에 관한 것이다.

배경기술

여러 출원이 이러한 적용을 언급한다. 본원에 참조로 인용되어 있는 이들 참조가 이러한 발명이 속하는 기술의 상태를 기재한다.

전기화학 캐패시터(EC)는 시스템 설계사가 미의 속성 및 이익에 익숙해졌으므로 전자 산업에서 용인되고 있다. 통상적인 캐패시터와 비교하여, EC는 매우 높은 정전용량 값, 제한 주파수 응답, 전극 두께와 직접 관련되고 전극의 단면에 반비례하는 고 등가 직렬 저항(ESR), 전압-의존성 정전용량, 및 전압-의존성 자가-방전을 지닌다. EC는 본래 궤도 레이저를 위한 추진 에너지의 대량 분출을 제공하기 위해서 생성되었다. 상보적인 금속 옥사이드 반도체(COMS) 메모리 보완 적용에서, 예를 들면, 단지 1/2

평방 인치의 용적을 갖는 1-패러드 EC는 니켈-카드뮴 또는 리튬 배터리를 대체하고 보완 전력을 여러 달 동안 제공할 수 있다. 전기 비히클 적용시, 대규모 EC가 배터리 시스템에 전력을 '로드-레벨'시킬 수 있고 이렇게하여 배터리 수명을 증가시키고 비히클 범위를 확장한다.

캐패시터는 절연체에 의해서 분리된 2개의 대향하여 충전되는 평행 플레이트 사이의 전기장에 에너지를 저장한다. 캐패시터가 저장할 수 있는 에너지의 양은 전도 플레이트의 영역이 증가함에 따라 증가하고, 플레이트 사이의 거리는 감소하고, 절연 물질의 유전 상수(플레이트 사이의 전하 저장능)는 증가한다.

EC는 적합한 금속에서 조절되는 전해질 산화 과정에 의해서 종종 형성되는 얇은 절연성 옥사이드 필름을 가로지르는 전하 분리에 의해서 에너지를 저장하는 전통적인 전해질 캐패시터와 구별된다.

EC의 고 용적계 정전용량 밀도(통상의 캐패시터의 10 내지 100 배 이상)는 대규모의 효과적인 '플레이트 영역'을 생성하기 위해서 다공성 전극을 사용함으로써 및 에너지를 확산 이중층에 저장함으로써 유도된다. 전압 부과시 고체-전해질 경계면에서 자연적으로 생성되는 이러한 이중층은 단지 약 1 nm의 두께를 지니고, 이렇게하여 매우 적은 효과적인 '플레이트 분리'를 형성한다. 일부 EC에서, 저장된 에너지는 소위 '의사정전용량' 효과에 의해서 실질적으로 증대되고, 고체-전해질 경계면에서 재발생된다.

이중층 정전용량은 보통 약 16 내지 40 $\mu\text{F cm}^{-2}$ 이고 EC 시스템과 연계된 의사정전용량은 보통 10 내지 100 $\mu\text{F cm}^{-2}$ 이다.

이중층 캐패시터는 높은 표면적 전극 물질, 예를 들면, 전해질에 액침된 활성탄을 기재로 한다. 극성화된 이중층이 이중층 정전용량을 제공하면서 각각의 전극에서 형성된다. 탄소는 높은 표면적, A를 제공하고 유효성 d는 원자 규모로 감소되며, 이렇게하여 높은 정전용량을 제공한다.

이중층의 에너지 저장능이 전에는 100년 이상으로 인식되었지만, EC를 위한 시장을 생성하기 위해서 저-전류-드로 휘발성 컴퓨터 메모리를 개발했다.

통상적인 전기화학 에너지 저장은 갈바니 전지 또는 이러한 전지의 배터리에서 달성된다. 에너지는 전지의 전극간 전압 차이에 의해서 배가되는, 방전시 배터리에서 발생할 수 있는 화학적 산화환원 변화와 연계된 전하에 해당한다. 방전 과정은 반응물 몰당 특정 수의 전자 또는 페러디의 통과와 연계된 전지 내 네트 화학 반응을 수반한다.

전기화학 반응, 예를 들면, 산화환원 과정이 전극 또는 그 주위에서 발생해야 하는 경우, 정전용량이 추가로 증가될 수 있다. 이러한 증가된 정전용량이 종종 '의사정전용량'으로 언급되고, 생성된 장치, 적당하게는 전기화학 캐패시터는 약식으로 의사캐패시터, 슈퍼캐패시터 또는 울트라캐패시터로 불린다. 전기화학 캐패시터는 순 이중층 캐패시터와는 상이한 순환성 볼타모그램을 지닐 것이고, 의사정전용량은 페러디 기호를 나타낸다.

전기화학 캐패시터를 위한 산화환원 시스템, 상세하게는 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 가 설명되었지만[참조문헌: Zheng, Z.P. and Jow, T.R., 'A new charge storage mechanism for Electrochemical Capacitors', J. Electrochem. Soc., 142, L6 (1995)], 고비용 및 제한된 순환 수명이 이러한 물질의 상업적 용도에 대한 영구적인 장애가 된다. 정전용량의 페러디 성분이 크면 클수록 방전 곡선 및 수명이 캐패시터의 방전 곡선 및 수명이러기 보다는 배터리의 방전 곡선 및 수명에 도달한다. 한편, EV 적용에 적합한 고 전력 출력을 수득하는 특정 목표가 공지되거나 제안된 전극 물질을 사용하는 순수 이중층 캐패시터에 의해서 달성될 수 없다[참조문헌: Eisenmann, E.T., 'Design Rules and Reality Check for Carbon-Based Ultracapacitors', SAND95-0671 UC-400 April 1995].

EC는 배터리의 에너지 밀도를 달성하지 않는다. 해당 적용 전압에 있어서, 용량적으로 해당 전하와 연계된 저장 에너지는 동일한 전하의 통과를 위한 상응하는 배터리 시스템에서 저장성인 에너지의 절반이다. 이 차이는 2-상 시스템을 수반하는 이상적인 배터리 반응에서 전하가 일정한 전위에서 축적될 수 있고 반면에 캐패시터에 있어서 전하는 전압과 전하가 연속적으로 생성되고 있는 캐패시터로 통과되어야 한다는 사실에 기인한다. 이것은 캐패시터에 의한 에너지 저장이 동일하고 이상적인 조건하에서 배터리 에너지 저장시의 동일한 전하 및 전압을 위한 에너지 저장의 절반이기 때문이다.

그럼에도 불구하고, EC는 매우 양호한 전력원이다. 배터리와 비교하여, 이들은 관리를 요하지 않고, 훨씬 더 높은 순환-수명을 제공하며, 매우 단순한 충전 회로를 요하며, '메모리 효과'를 경험하지 않으며, 일반적으로 훨씬 더 안전하다. 화학적이러기 보다는 물리적 에너지 저장이 안전한 작동 및 매우 높은 순환-수명의 주된 이유이다. 가장 중요하게는, 캐패시터는 배터리보다 더욱 높은 전력 밀도를 제공할 것이다.

그러나, 손쉽게 이용할 수 있는 EC 제품은 주로 표적화된 메모리 보완 사용으로 인하여 크기와 전력 성능에 있어서 제한된다. 이들은 수 페러디 이하의 정전용량 값, 1 내지 50 Ω 의 등가 직렬 저항(ESR), 및 3 내지 11 V의 작동 전압을 지닌다.

최근까지, 고-전력 적용에 적합한 EC를 이용할 수 없었다. 그러나, 자동 출발, 점등 및 점화(SLI) 적용 및 전기 비히클(EV) 로드-레벨링에의 관심은 이러한 고-전력 장치를 위한 제품 개발 활성을 자극했다. 목표는 효율적으로 충전된 다음 이러한 고-비율 적용을 위해 특화된 시간에 방전될 수 있는 제품을 개발하는 것이다.

EV에 사용되는 에너지 저장 시스템이 매우 필요하다. 시스템은 허용되는 유인 범위를 제공하기 위해서 충분한 에너지를 저장해야 한다. 시스템은 허용되는 유인 성능, 현저한 가속을 제공하기 위해서 적절한 전력을 지녀야 한다. 또한, 시스템은 믿을만한 작동 헛수를 부여하기 위해서 내구성이 있어야 한다. 마지막으로, 시스템은 가격이 적당해야 한다. 이러한 4가지 요구조건이 종종 차선의 에너지 저장 기술에 대해 상충된다. 이러한 상황이 EV 에너지 저장 시스템의 개발자에게 심각한 도전이 된다.

캐패시터는 EV 에너지 저장 시스템에 상당한 장점을 제공한다. 그러나, 유용하게 하기 위해서, 이것은

약 400 Wh의 에너지를 저장하고, 약 10 초 동안 약 40 kW의 전력을 이송할 수 있으며, 고 순환-수명(100,000 순환 이상)을 제공하며, 특화된 용적, 중량 및 비용 조건을 충족시켜야 한다. 이러한 캐패시터는 현재 존재하지 않는다.

중중 울트라캐패시터 또는 슈퍼캐패시터라고 불리는 전기화학 캐패시터는 배터리-전력 차를 상업적으로 존립할 수 있도록 함에 있어 최대의 기술적 장애인 신속한 가속에 요구되는 전력의 분출을 제공하기 위해서 전기차에 사용되는 배터리를 보충할 수 있는 하이브리드 전기 비히클에 해당한다. 배터리가 순환을 위해 여전히 사용되지만, 캐패시터(이들이 배터리보다 훨씬 더 빨리 에너지를 방출하므로)는 차가 합류, 통행, 긴급 기동 및 언덕 오름을 위해 가속을 요할 때마다 반응할 것이다. 추가의 배터리 용량에 비교하여 비용 및 중량을 효과적으로 하기 위해서 이들은 적합한 특정 에너지와 특정 전력을 장기 순환 수명과 결합시켜야 하고, 또한 비용 목표를 충족시켜야 한다.

전기화학 캐패시터의 성능 특성은 기본적으로 전극의 전기화학에 의해서 결정된다. 다수의 이전에 제안된 전극 물질은 용인될 수 없는 고비용의 캐패시터를 생성한다.

충전된 캐패시터에 저장된 에너지는 유전체의 전기적 붕괴에 의해서만 제한되는, 전압의 증가에 비례하여 연속적으로 증가될 수 있다. 해당 화학 종에 대한 최대 이용가능한 저장 에너지는 전기활성 물질의 양, 미의 표준 전극 전위 및 등가 중량, 및 물질의 전기 고유저항과 외부 회로성과 함께 방전을 위해서 발생하는 전기화학 변화의 가역성에 의한 전력에 의해서 측정된다.

탄소 전극 전기화학 캐패시터로의 경험은 측정된 표면적 및 이중층 층의 폭으로부터 계산된 기하학적 정전용량이 일상적으로 달성되지 않음을 나타낸다. 사실상, 매우 고 표면적 탄소에 있어서, 전형적으로 단지 약 10 %의 '이론적' 정전용량이 발견되는 것으로 보인다.

이러한 기대에 못 미치는 성능은 세공의 존재에 연관되고 대항하여 충전된 표면이 약 20 Å 이하 떨어진 구멍에서 성공적으로 형성되는 습윤 결합 및/또는 이중층의 무능에 기인한다. 활성탄에서, 탄소원 및 열 처리 온도에 의존하여, 놀랄만한 양의 표면이 이러한 세공의 형태일 수 있다 [참조문헌: Byrne, J.F. and Marsh, H., 'Introductory Overview' in Patrick, J.W., Porosity in Carbons: Characterization and Applications, Halsted, 1995].

배터리를 대신하여 전기화학 캐패시터를 고려하는 기본적인 이유는 전력 밀도 및 수명이다. 이것은 진정한 정전용량 시스템에서 유려하지만, 예를 들면, 전기 비히클 적용에서 추구되는 에너지 밀도 목표는 이러한 시스템을 충족시킬 수 없다. 전기화학 캐패시터 에너지 저장의 엔벨롭을 밀려는(push) 노력은 항상 패러디 메커니즘으로부터 발생하는 실질적인 소부분(대부분)의 정전용량에 의존한다.

고 접근가능한 표면적, 고 다공성, 및 감소된- 또는 무-세공성을 지닌 탄소 기재 전극을 사용하여 더욱 큰 기하 정전용량을 나타내는 전기화학 캐패시터를 생산함이 바람직하다. 전류 탄소 기재 전극내 세공의 존재는 이 전극을 EV 에너지 저장 시스템에 적용할 수 없게 한다.

그러므로, 본 발명의 목적은 전기화학 캐패시터의 성능을 증가시키기 위해서 탄소 나노섬유 기재 전극을 제공하는 것이다.

본 발명의 목적은 또한 패러디 정전용량을 변경시키기 위해서 나노섬유 기재 전극을 표면 처리하는 것이다.

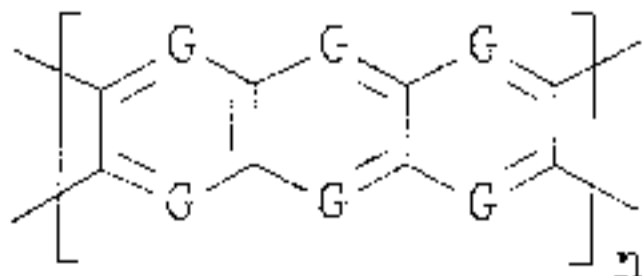
본 발명의 추가의 목적은 이러한 전극의 사용을 위해 작용화된 나노섬유를 제공하는 것이다.

가장 광범위한 양태에서, 본 발명은 도 1에 도시된 바와 같이 전기화학 캐패시터 전극을 위한 나노튜브(나노섬유)의 적용에 관한 것이다. 상세하게는, 나노섬유는 흑연 나노섬유이다. 좀더 상세하게는, 본 발명은 고 표면적(100 m²/gm 이상)을 갖고 실질적으로 세공(즉, 2 nm 이상의 직경 또는 단면을 갖는 구멍)을 함유하지 않는 탄소 나노섬유를 포함하는 전극에 관한 것이다. 훨씬 더 상세하게는, 본 발명은 전기화학 캐패시터에서 이러한 전극의 사용에 관한 것이다. 바람직하게는, 전극은 각각 상이한 작용 그룹으로 작용화된 탄소 나노섬유를 포함한다.

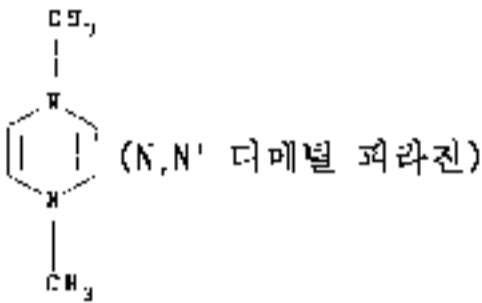
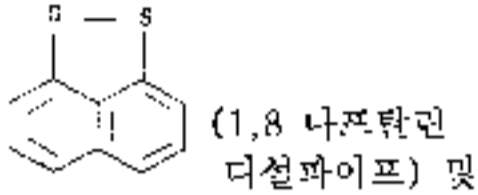
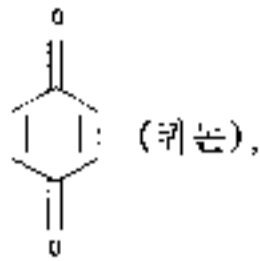
일양태에서, 본 발명은 약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 나노섬유를 포함하는 전극을 갖는 캐패시터에 관한 것이다. 유리하게는, 나노섬유는 실질적으로 세공을 함유하지 않거나 세공은 표면적의 5% 이상을 차지하지 않는다.

바람직하게는 나노섬유는 예를 들면, 퀴논, 하이드로퀴논, 4급화 방향족 아민, 머캡탄 또는 디설파이드 중에서 선택되는 하나 이상의 작용 그룹으로 작용화된다. 작용 그룹은 화학식 1의 사다리꼴(ladder) 중합체에 함유될 수 있거나 화학식 1a 중 하나 이상의 흑연 동족체일 수 있다.

화학식 1



화학식 1a



상기식에서,

G는 CH 또는 NO이다.

나노섬유는 유리하게는 실질적으로 일정한 직경을 갖는 실질적으로 원통형이고, 나노섬유 축에 동축의 축연 층을 지니며 실질적으로 증착된 탄소를 함유하지 않는 탄소 나노섬유이다.

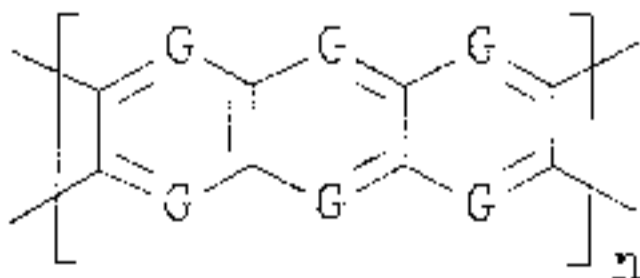
나노섬유는 열분해된 탄소성 중합체의 얇은 코팅층으로 코팅될 수 있다. 코팅층은 바람직하게는 페놀-포름알데히드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌 DVB, 셀룰로스 중합체 및 H-수지로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 중합체를 포함한다.

나노섬유는 경질 다공성 탄소 구조를 형성하기 위해서 상호 끼어들거나 상호 연결될 수 있다.

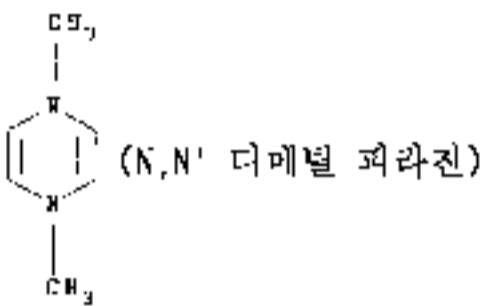
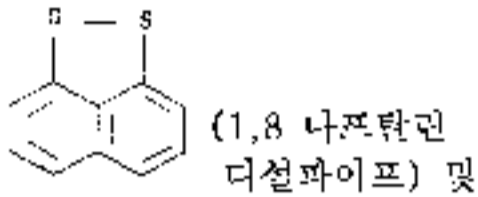
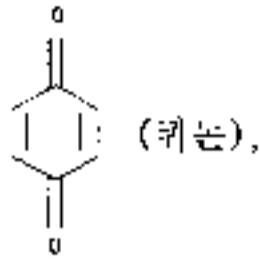
다른 양태에서 본 발명은 약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 나노섬유를 포함하는 전극에 관한 것이다. 유리하게는, 나노섬유는 실질적으로 세공을 함유하지 않거나 세공은 표면적의 5% 이상을 차지하지 않는다.

바람직하게는 나노섬유는 예를 들면, 퀴논, 하이드로퀴논, 4급화 방향족 아민, 머캡탄 또는 디설파이드 중에서 선택된 하나 이상의 작용 그룹으로 작용화된다. 작용 그룹은 화학식 1의 사다리꼴 중합체에 함유될 수 있거나 화학식 1a 중 하나 이상의 축연 동족체일 수 있다.

화학식 1



화학식 1a



상기식에서,

G는 CH 또는 NO이다.

나노섬유는 유리하게는 실질적으로 일정한 직경을 갖는 실질적으로 원통형이고, 나노섬유 축에 동축의 측면 홈을 지니며 실질적으로 증착된 탄소를 함유하지 않는 탄소 나노섬유이다.

나노섬유는 열분해된 탄소성 중합체의 얇은 코팅층으로 코팅될 수 있다. 코팅층은 바람직하게는 페놀-포름알데히드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌 DVB, 셀룰로스 중합체 및 H-수지로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 중합체를 포함한다.

나노섬유는 경질 다공성 탄소 구조를 형성하기 위해서 상호 끼어들거나 상호 연결될 수 있다.

추가로 양태에서, 본 발명은

약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 나노섬유를 포함하는 제 1 전극;

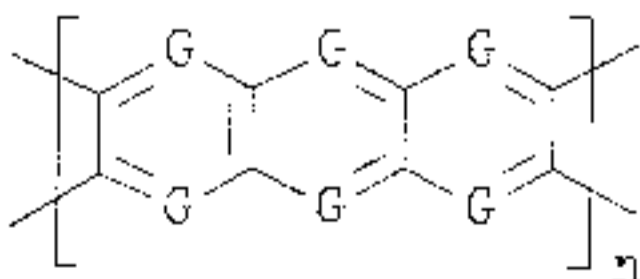
약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 나노섬유를 포함하는 제 2 전극; 및

전기적으로 비전도성이고 이온적으로 전도성인 물질을 포함하는, 전극 사이에 배치된 전극 분리기를 포함하는 캐패시터에 관한 것이다.

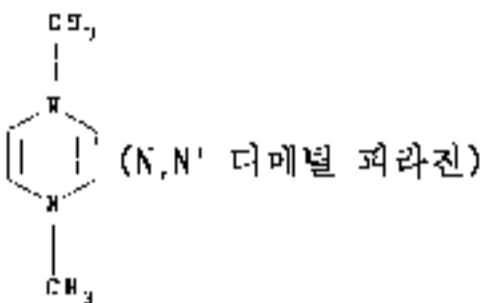
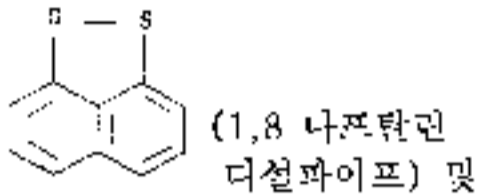
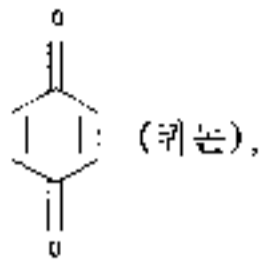
유리하게는, 나노섬유는 실질적으로 세공을 함유하지 않거나 세공은 표면적의 5% 이상을 차지하지 않는다.

전극의 나노섬유는 예를 들면, 퀴논, 하이드로퀴논, 4급화 방향족 아민, 머캡탄 또는 디설파이드 중에서 선택된 하나 이상의 작용 그룹으로 작용화된다. 작용 그룹은 화학식 1의 사다리꼴 중합체에 함유될 수 있거나 화학식 1a 중 하나 이상의 측면 동족체일 수 있다.

화학식 1



화학식 1a



상기식에서,

G는 CH 또는 NO이다.

제 1 전극의 나노섬유는 제 2 전극의 나노섬유와 동일한 작용 그룹으로 작용화될 수 있다.

제 1 및 제 2 전극의 나노섬유는 유리하게는 실질적으로 일정한 직경을 갖는 실질적으로 원통형이고 나노섬유 축에 동축의 흑연 층을 지니며 실질적으로 증착된 탄소를 함유하지 않는 탄소 나노섬유이다.

제 1 및 제 2 전극의 나노섬유는 열분해된 탄소성 중합체의 얇은 코팅층으로 코팅될 수 있다. 코팅층은 바람직하게는 페놀-포름알데히드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌 DVB, 셀룰로스 중합체 및 H-수지로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 중합체를 포함한다.

제 1 및 제 2 전극의 나노섬유는 경질 다공성 탄소 구조를 형성하기 위해서 상호 끼어들거나 상호 연결될 수 있다.

제 1 전극의 나노섬유는 제 2 전극의 나노섬유보다 상이한 작용 그룹으로 작용화될 수 있다.

제 2 전극은 유리하게는 제 1 전극과 상이한 산화환원 전압을 지닌다. 바람직하게는 제 2 전극의 산화환원 전압은 0에 가깝다(NHE).

다른 양태에서, 본 발명은 각각의 전지가

약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 나노섬유를 포함하는 제 1 전극;

약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 나노섬유를 포함하는 제 2 전극; 및

전기적으로 비전도성이고 이온적으로 전도성인 물질을 포함하는, 전극 사이에 배치된 전극 분리를 포함하는 다수의 전지; 및 전지간 전기 접속을 포함하는 캐패시터에 관한 것이다.

다른 양태에서 본 발명은 약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 나노섬유 전극의 두 층과 전기적으로 비전도성이고 이온적으로 전도성인 물질을 포함하는 전극 분리의 적어도 두 층을 포함하는 감긴 롤 캐패시터에 관한 것이다.

본 발명은 또한

약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 제 1 전극;

제 1 전극과는 상이한 산화환원 전위를 갖는, 약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 제 2 전극; 및

전기적으로 비전도성이고 이온적으로 전도성인 물질을 포함하는, 전극 사이에 배치된 전극 분리를 포함하고 산화환원 반응이 제 1 및 제 2 전극의 표면에서만 발생하는 캐패시터에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 캐패시터 구조의 개략도.

도 2는 스택 구성에서 도 1의 캐패시터의 개략도.

도 3은 감긴-롤 구성의 도 1의 캐패시터의 개략도.

도 4는 비처리 또는 산화 혹은 나노섬유로 제조된 대형 전극을 사용하여 0.05 M 황산에서의 순환성 전압계 (CV) 곡선을 나타내는 그래프.

도 5는 캐패시터의 전기적 성능을 나타내는 등가 회로 다이어그램.

발명의 상세한 설명

용어의 정의

용어 '작용 그룹'은 특색있는 화학 및 물리적 성질이 연관된 화합물 또는 물질을 생성하는 원자의 그룹을 의미한다. '작용화된' 표면은 탄소로의 전자 전달 및 전해질내 이온과의 상호작용을 이용할 수 있도록 하기 위해서 화학적 그룹이 흡수되거나 화학적으로 부착되는 탄소 표면을 의미한다. 본 발명과 전형적으로 결합된 작용 그룹에는 R'가 탄화수소 라디칼이고 X가 -NH, -OH 또는 할로겐인 SO, -R'COX, -R'(COOH), -CN, -R'CHX, =O, -R'CHO, -R'CN으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 작용 그룹이 포함되지만 이에 제한되지는 않는다.

'혹연' 탄소는 탄소 원자 각각이 6각형 접합고리를 형성하는 본질적인 평면층의 다른 3 개의 탄소 원자와 결합되는 탄소의 형태이다. 층은 직경에 극소한 환을 갖는 판상체이거나 리본일 수 있고, 다수의 환은 길지만 극소수 환은 폭이 넓다. 거의 평행하지 않은 층간의 관계에서 순서는 없다. 층간의 다수 공간은 전기화학 캐패시터에 유용한 구멍이다.

'혹연' 탄소에서 층은 본질적으로 서로 평행하고 3.6 Å 이하로 떨어져 있다.

용어 '세공'이란 적어도 하나의 크기가 너무 작아서 이중층 형성 또는 패러디 과정 또는 이온 확산을 허용할 수 없지만 질소의 흡수가 접근가능할 (BET 도달성) 구멍을 의미한다.

용어 '나노섬유', '나노튜브' 및 피브릴이 번갈아 사용된다. 각각은 1 마이크로 이하의 단면(예를 들면, 가장자리를 갖는 각진 섬유), 또는 직경(예를 들면, 둥근 섬유)을 갖는 신장된 구조를 의미한다. 구조는 중공성이거나 충실성일 수 있다.

용어 '중합체'란 다수의 공지된 방법중 일부에 의해서 단량체로부터 형성된 고-분자량 물질을 의미한다.

용어 '구멍'이란 코팅 또는 비코팅 나노섬유 표면의 개구 또는 함몰을 의미한다.

용어 '의사정전용량'와 '패러디 정전용량'가 번갈아 사용된다.

용어 '열분해'란 열 적용만으로 야기되는 물질내 화학적 변화를 의미한다.

용어 '상대적으로'란 물리적 성질의 값의 95%가 평균값의 $\pm 50\%$ 내에 존재할 것임을 의미한다.

용어 '실질적으로'란 물리적 성질의 값의 95%가 평균값의 $\pm 10\%$ 내에 존재할 것임을 의미한다.

용어 '표면적'이란 BET 기술에 의해서 측정할 수 있는 물질의 총 표면적을 의미한다.

용어 '얇은 코팅층'이란 나노섬유에 침착된 전도성 비금속 물질을 의미한다. 전형적으로, 얇은 코팅층은 중합체 코팅 물질 도포에 이어 중합체의 열분해에 의해서 침착된 탄소층이다.

본 발명, 및 기타 목적과 특징은 하기의 특정한 바람직한 양태의 기재로부터 더욱 명백하고 완전하게 이해될 것이다.

도면에 있어서, 도 1은 본 발명의 기본 캐패시터 구조(전지)의 단면을 나타낸다. 작용화된 나노섬유 매트(1A와 1B)가 2 개의 분리된 도체 플레이트 메쉬(2)에 결합되어 100 m/gm 이상 또는 바람직하게는 200 m/gm 이상의 고 표면적을 갖는 2 개의 작용화된 나노섬유 전극(4A와 4B)을 형성한다. 도체 플레이트 메쉬(2)는 구멍이 작용화된 나노섬유 또는 작용화된 나노섬유 매트로 충전된 금, 알루미늄 등과 같은 금속 시이트 또는 탄소 섬유 페이퍼와 같은 탄소 시이트일 수 있다. 바람직하게는, 전극의 크기는 약 5 내지 10 cm의 길이와 폭이고 약 1 cm의 높이이다.

2 개의 작용화된 나노섬유 전극(4A와 4B)은 이온 전도성 전해질(수성 또는 비수성)일 수 있는 다공성 분리기(3)에 의해서 분리된다. 각 층은 서로 밀접하게 접촉되어 있고, 전해질은 작용화된 나노섬유 매트(1A와 1B)의 구멍을 완전히 흘러 넘친다. 작용화된 나노섬유 매트(1A와 1B)는 바람직하게는 전형적으로 100 Å 직경 및 수 마이크로 길이의 피브릴로부터 형성된다. 혹연과 같이, 피브릴은 탄소 원자의 평행한 층으로 이루어지지만 평평한 혹연 시이트의 다중-층이라기 보다는 섬유의 증축 주위에 배치된 일련의 동축 튜브의 형태이다.

혹연 나노섬유

나노섬유는 분산된 것, 응집체, 더 큰 지지체에 부착된 매트 또는 필름으로서 포함되며, 또는 다른 물질과 혼합되고 복합체로서 사용되어 다양한 형태의 전기화학 캐패시터에 사용될 수 있다. 나노섬유는 주로 화학-개질성 혹연 탄소로 이루어진다. 이것은 일반적으로 0.1 μm 이하의 직경과 적어도 5의 길이

대 직경 비를 갖는다. 전형적으로, 이것은 0.01 μm 의 직경과 1 내지 10 μm 의 길이를 갖는다.

1970년대 이래로, 흑연 나노섬유와 피브릴은 다양한 적용을 위한 흥미로운 물질로서 간주되었다. 서브 마이크로미터 흑연 나노섬유는 종종 증기 성장 탄소 섬유라고 불린다. 탄소 나노섬유는 1.0 μm 이하, 바람직하게는 0.5 μm 이하, 좀더 바람직하게는 0.2 μm 이하의 직경의 연속형 탄소 침착물이다. 이것은 다양한 형태로 존재하고 금속 표면에서 다양한 탄소-함유 기체의 촉매 분해를 통하여 제조되었다. 이러한 연동 탄소 침착물이 전자 현미경의 출현으로 인하여 거의 관찰되었다. 양호한 초기의 개관 및 인용이 문헌[참조: Baker and Harris, Chemistry and Physics of Carbon, Walker and Thrower ed., Vol. 14, 1978, p. 83, Rodriguez, N. J. Mater. Research, Vol. 8, p. 3233 (1993)]에서 발견된다.

1976년에, Endo 등[참조문헌: Obelin, A. and Endo, M., J. of Crystal Growth, Vol. 32 (1976), pp. 335-349]은 이러한 탄소 피브릴이 성장하는 기본 메커니즘을 설명했다. 이들은 가스 함유 탄화수소의 존재하에 탄소에 과포화되는 금속 촉매 입자로부터 생성되는 것으로 보인다. Endo 등에 따라서 증착되는 흑연의 외층으로 즉시 코팅되는 원통형의 정연한 흑연 코어가 압출된다. 열분해 오버코트를 갖는 이러한 피브릴은 전형적으로 0.1 μm 이상, 좀더 전형적으로 0.2 내지 0.5 μm 의 직경을 갖는다.

1983년에, Tennent의 미국 특허 제4,663,230호는 열분해 탄소와 혼성되지 않은 원통형의 정연한 흑연 코어를 성장시킴에 성공을 거두었다. 따라서, Tennent 발명은 더욱 작은 직경, 전형적으로 35 내지 700 \AA (0.0035 내지 0.07 μm)의 피브릴 및 '성장' 흑연 표면과 같이 정연한 것으로의 도달을 제공한다. 덜 완전한 구조이지만 또한 열분해 탄소 층이 없는 피브릴 탄소가 성장했다.

피브릴, 버키튜브(buckytube) 및 나노섬유는 재보강 물질로서 시판되는 연속 탄소 섬유와 구별된다. 바람직하게는 크지만, 불가피하게는 한정된 양태비를 갖는 피브릴과 대조적으로, 연속 탄소 섬유는 적어도 10, 종종 10 이상의 양태비(L/D)를 갖는다. 연속 섬유의 직경은 또한 피브릴의 직경보다 훨씬 더 크고, 항상 1.0 μm 이상, 전형적으로 5 내지 7 μm 이다.

연속 탄소 섬유는 유기 전구체 섬유, 보통 레이온, 폴리아크릴로니트릴(PAN) 및 핏치의 열분해에 의해서 제조된다. 따라서, 이것은 구조내에 이종원자를 포함할 수 있다. '제조된' 연속 탄소 섬유로서의 흑연성은 다양하지만, 이것을 후속의 흑연화 단계로 투입할 수 있다. 흑연 평면의 흑연화, 배향 및 결정성의 정도 차, 존재하는 경우 잠재적인 이종원자의 존재, 및 심지어 기질 직경의 절대 차가 연속 섬유로의 경험을 나노섬유 화학의 불리한 예보자로 만든다.

Tennent의 미국 특허 제4,663,230호는 연속 열 탄소 오버코트를 함유하지 않고 피브릴 축에 실질적으로 평행인 다수의 흑연 외층을 갖는 탄소 피브릴을 기재한다. 그러한 것으로서 이들은 흑연의 굴곡층의 접선에 수직이고, 실질적으로 미의 원통형 축에 수직인 C-축을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 이것은 일반적으로 0.1 μm 이하의 직경과 적어도 5의 길이 대 직경 비를 갖는다. 바람직하게는 이것은 실질적으로 연속 열 탄소 오버코트, 즉, 이것을 제조하기 위해서 사용되는 기체 공급물의 열 분해로부터 생성된 증착 탄소를 함유하지 않는다.

Tennent 등의 미국 특허 제5,171,560호는 열 오버코트를 함유하지 않고 피브릴 축으로의 층의 돌출부가 적어도 2 개의 피브릴 직경의 거리로 연장되도록 실질적으로 피브릴에 평행한 흑연 층을 갖는 탄소 피브릴을 기재한다. 전형적으로, 이러한 피브릴은 실질적으로 일정한 직경을 갖는 원통형의 흑연성 나노섬유이고 c-축이 실질적으로 원통형 축에 직각인 원통형 흑연성 시이트를 포함한다. 이것은 실질적으로 증착된 탄소를 함유하지 않고, 0.1 μm 이하의 직경과 5 이상의 길이 대 직경 비를 갖는다. 이러한 피브릴이 본 발명의 주된 관심사이다.

탄소 피브릴 응집체의 형성에 관한 추가의 설명을 모두 본 발명과 동일한 양수인에게 양수되는 Snyder 등의 1988년 1월 28일자 미국 특허 출원 번호 제149,573호, 1989년 1월 28일자 PCT 출원번호 US89/00322 ('탄소 피브릴') WO 89/07163, Moy 등의 1989년 9월 28일자 미국 특허 출원 번호 제413,837호, 및 1990년 9월 27일자 PCT 출원번호 US90/05498 ('피브릴 응집체 및 미의 제조방법') WO 91/05089의 명세서에서 발견할 수 있다.

Moy 등의 1992년 5월 22일자 USSN 07/887,307은 새 동지('BN')를 담은 피브릴의 엉킨 볼(ball)을 형성하기 위해서 서로 불규칙하게 엉킨 다양한 거시적 형태를 갖는(주사 전자 현미경에 의해서 측정된 바와 같이) 응집체로서; 실질적으로 동일한 상대적인 배향을 갖고 정소면사('CV')의 외양을 지니며, 즉, 각각의 피브릴(개체가 구부러지거나 꼬였더라도)의 수직 축이 다발내 주위 피브릴과 동일한 방향으로 연장하는, 직선 내지 약간 구부러지거나 꼬인 탄소 피브릴의 다발로 이루어진 응집체로서; '개방 네트'('ON')를 형성하기 위해서 서로 느슨하게 엉킨 직선 내지 약간 구부러지거나 꼬인 탄소 피브릴로 이루어진 응집체로서 제조된 피브릴을 기재한다. 개방 네트 구조에서 피브릴의 엉킴도는 정소면사 응집체(개별 피브릴은 실질적으로 동일한 상태 배향을 지님)에서 관찰되는 엉킴도의 이상이지만 새 동지의 엉킴도의 이하이다. CV 및 ON 응집체는 BN보다 더욱 손쉽게 분산되어 전 구조에 걸쳐 균질성을 요하는 복합재의 제조에 유용하게 한다.

흑연층의 피브릴에의 돌출부가 2 개의 피브릴 직경 이하의 거리로 연장될 때, 흑연 나노섬유의 탄소 평면은 단면으로 헤링본 외양을 취한다. 이것을 피시본 피브릴이라고 명명한다. Geus의 미국 특허 제4,855,091호는 실질적으로 전해질 오버코트를 함유하지 않는 피시본 피브릴의 제조를 위한 절차를 제공한다. 이러한 피브릴은 본 발명의 실행에도 유용하다.

촉매 성장된 피브릴과 유사한 형태의 탄소 나노튜브가 고온 탄소 아크에서 성장되었다 [참조문헌: Iijima, Nature 354 56 1991]. 이러한 아크-성장 나노섬유가 Tennent의 초기의 촉매 성장 피브릴과 동일한 형태를 지니는 것이 일반적으로 받아들여진다 [참조문헌: Weaver, Science 265, 1994]. 아크 성장 탄소 나노섬유는 본 발명에도 유용하다.

피브릴은 문헌[참조: S. Iijima, Nature 354, 56 (1991) and S. Iijima, T. Ichihashi, and Y. Ando, Nature 356, 776 (1992)]에 기록되고, 전기 아크 공정에 의해 제조되며, 좀더 최근에 촉매적으로 제조된 [참조문헌: S. Amelinckx, et al., Science 265, 635 (1994)] 나노튜브와 유사한 크기와 형태를 갖는

다.

마크 성장 튜브와 대조적으로, 증기 성장 피브릴성 탄소는 비결정질 탄소 또는 기타 흑연성 비-튜브 구조와 혼성되지 않은 자유 유동 응집체로서 생성된다. 응집체의 다공성은 매우 높다. 이러한 응집체는 분산되고 펠트 섬유 매트와 유사한, 상호 연결된 피브릴 나노튜브로 이루어진 거시구조로 재조립될 수 있다.

탄소 나노튜브는 산화되어 산소-함유 그룹의 고 표면 농축물을 수득할 수 있다 [참조: 1990년 11월 29일에 WO 90/14221로서 공개된 Bening 등의 PCT/US 90/02667; McCarthy, T. and Bening, R., Polymer Preprints, 30(1), 420 (1990)]. 이러한 산화된 나노튜브는 극성 용매에서 손쉽게 잘 분산되고 약 1.0 g/cc 만큼 높은 밀도를 갖는 매트를 형성한다. 이의 산성 작용성은 또한 통상적인 유기 반응에 의해서 사실상 목적하는 제 2 작용 그룹으로 전환되고, 이렇게하여 광범위한 표면 친수성 또는 소수성을 제공한다.

피브릴은 전기적으로 전도성이다. 개별 피브릴의 전도성을 측정하기는 어렵지만, 하나의 시도[참조문헌: 1994년 미국 샌프란시스코의 MRS 회의에 제출된 Whitesides, G. and Weisbacher, C.S., 'Measurement of the Conductivity of Individual Carbon Nanotubes']가 전형적으로 흑연화 탄소에 대해 측정된 것보다 약간 더 높은 고유저항인 $9.5 (\pm 4.5) \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 의 추정된 고유저항 값을 수득했다. 매트 전극으로 압축될 경우, 온도의 함수로서 고유저항의 조심스러운 측정은 실온에서 $24 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 의 값을 나타낸다.

더욱 작은 직경으로 인하여, 피브릴은 BET 측정에 의해서 측정되는 바와 같이 약 200 m²/g의 표면적을 갖는다. 표면적에 대한 값이 또한 평균 피브릴 직경을 기초로 한 계산에 의해서 달성될 수 있다. 이러한 계산과 BET 측정간의 일치는 200 m²/g이 모두 피브릴의 외부 표면적임을 나타낸다. 피브릴 매트 전극(1A와 1B)의 분석적 전기화학은 피브릴 표면적 모두가 전기화학 공정에 이용가능하다는 것을 나타낸다. 예를 들면, 피브릴 매트 전극의 이중층 충전 캐패시터는 광범위한 피브릴 매트 밀도에 대해서 전극내 피브릴의 질량과 비례한다.

일양태에서, 전극(4A와 4B)은 동일하여 대칭적 확산 이중층 캐패시터를 형성한다. 다시 말해서, 피브릴 매트(1A와 1B)는 동일한 작용 그룹으로 작용화되어(또는 동일하게 산화되어) 대칭 전극을 형성한다. 매우 적은 유효 플레이트 분리를 형성하는 확산 이중층은 전압이 적용될 때 전극-전해질 경계면에서 자연히 생성된다. 따라서, 극성화된 이중층이 전기 전하를 분리하는 수백만의 소플레이트를 포함하는 각각의 전극에서 형성된다.

도 4의 순환 전압계 (CV) 곡선은 비처리 나노섬유 전극과 질산 산화된 물질로부터 제조된 전극의 행동 사이에 큰 차이를 나타낸다. 비처리 나노섬유 전극을 사용하는 직사각형 형태의 곡선 A는 순수하게 용량성인 이중층 충전의 신호이다. 피브릴 매트(1A와 1B)내 구멍은 전기 전하를 분리하는 수백만의 소플레이트로서 작용하여, '플레이트'의 총 면적은 최대화되고 반면에 '플레이트'간 공간은 최소화된다.

이중층 정전용량은 질산 산화된 피브릴의 CV의 약 44 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 를 차지한다. 패러디 공정은 질산 산화된 피브릴을 사용하는 비-직사각형 유형의 CV 곡선 B에 의해 표시된다. 도 4는 질산 산화된 피브릴이 이중층 차지에 비할만한 큰 의사정전용량을 지님을 나타낸다.

전기화학 캐패시터내 나노섬유 유용성의 직접적인 표시는 황산 전해질내 산화된 나노섬유 전극의 AC 정전용량의 측정으로부터 유래한다. 도 1의 장치는 약 1.0 gm/cc의 밀도를 갖는 산화된(작용화된) 나노섬유 매트로부터 제조된 전극을 사용하여 조립된다. 정전용량과 등가 직렬 저항 (ESR)이 실온에서 방법 D00-C -29501에 따라 65x10 내지 10 Hz 범위의 주파수에 걸쳐서 0-V 및 1.0V bias에서 10 mV AC 신호인 것으로 측정되었다. 요컨대, 산화된 전극 나노섬유에 대한 86 F/gm의 정전용량에 상응하는 저 주파수, 3.23 F의 0-V bias 정전용량이 측정되었다. 장치는 약 2 Hz 이하의 이상적인 용량 행동 및 1 V bias에서 약 4 Hz 이하의 주파수를 나타낸다. 등가 직렬 저항은 약 0.1 Ω 이다.

측정된 정전용량이 유의할만한 패러디 성분을 함유한다고 여겨지는 여러 이유가 있다:

- 1) 1 볼트의 바이어스 전위에서 측정된 정전용량은 0 볼트에서의 약 절반이다.
- 2) 도 4에 도시된 바와 같은 순환 전압계.
- 3) 탄소의 '전형적인' 표면 정전용량은 10 내지 40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 이지만 기저면 흑연의 정전용량은 단지 3 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 인 것으로 측정되었고 [참고문헌: Randin, J.P. and Yeager, E., J. Electroanal. Chem. 36, 257 (1972); Randin, J.P. and Yeager, E., ibid 58, 313 (1975)]; 나노튜브의 표면이 주로 기저면 흑연인 것으로 예상되었다.

나노섬유 기재 전기화학 정전용량의 기본적인 장점이 있다.

첫째, 200 m²/gm 이상의 특별히 이용가능한 표면이 도 4의 순환 전압계에서 예시된 바와 같이 세공의 총체적인 부재로 인하여 제공된다. 따라서, 원하는 것은 전형적인 대부분의 탄소 기재 전극에 있어 더욱 큰 비표면이 더욱 불리하게 이용될과 비교되는 200 m²/gm의 100% 활용이다.

또한, 도 1의 캐패시터 전지를 반복함으로써, 동일한 총 및 분리를 갖는 추가의 전지를 고 에너지 밀도 전기화학 캐패시터 장치를 위한 전기적 접촉(도시되지 않음)에 의해서 함께 결합될 수 있는 다중전지 스택(10) (도 2)을 형성하기 위해서 생성할 수 있다. 개별의 캐패시터 전극은 도 2에 도시된 바와 같이 전기적으로 비전도성이지만 이온적으로 전도성인 분리기(3)에 의해서 전기적으로 서로 분리되어 있다. 전기적 비전도성은 내부 전지 전압차를 유지하기 위해서 필수적이다. 또한, 분리기(3)는 내부 전기화학 캐패시터 저항의 주성분인 이온성 전도를 촉진하기 위해서 충분히 다공성이어야 한다.

다중전지 스택(10)을 생성하기 위해서 전극을 쌓는 대신에, 전극은 도 3에 도시된 바와 같이 길어지고 '젤리-롤'(20)로 감겨 고 에너지 밀도 전기화학 캐패시터 장치를 제공할 수 있다.

바람직하게는 '젤리-롤'(20)에서, 전극은 약 100 cm의 길이와 약 5 cm의 폭이다.

또한, 나노섬유 단계에서 패러디 분포를 변형시키기 위해 나노섬유를 표면 처리한 다음 단순한 여과에 의해 전극 매트릭스로 조립하는 능력이 있다. 이것은 일반 형성되면 내부로 유도하기 어려운 에어로졸, 및 기타 고 표면적 탄소와는 대조적이다.

본 발명의 기타 양태에 따라서, 전극은 열분해된 탄소성 중합체의 매우 얇은 다공성 층으로 코팅되는 나노섬유를 포함할 수 있다. 이어서 열을 중합체의 비-탄소 성분을 열분해하기 위해서 얇은 중합체 층에 적용시키고, 이러한 비-탄소 치환체가 미리 존재하고 있는 중합체에 '홀(hole)'을 남긴다. 비-탄소 중합체 성분의 열분해에 의해서 남겨진 홀은 효과적으로 증가된 표면적을 생성한다. 나노섬유의 유효한 표면적은 '활성화'로 알려진 과정에 의해서 추가로 증가될 수 있다.

이러한 고 표면적 나노섬유 및 이의 제조방법이 본원에 참조로 인용되는, Howard Tennent, David Moy 및 Chun-Ming Niu의 명칭 '고 표면적 나노섬유, 이의 제조방법, 사용방법 및 이를 함유하는 제품'의 동시 출원된 임시 출원 번호 제 370077-3630호 (CMS Docket No. 370077-3630)에 기재되어 있다.

관념적으로 표면 그룹만이 수반되므로, 충전/방전 사건은 신속하고 물리적 불안정을 유발할 수 있는 과도한 분자 재배열은 회피된다. 따라서, 전기화학 캐패시터의 전력 밀도 및 수명 장점은 배터리의 메커니즘 및 에너지 밀도 체제를 침식하면서 유지된다.

본 발명의 다른 양태에 따라서, 전극은 상호 끼어든 탄소 나노섬유를 포함하는 경질 다공성 구조의 형태의 나노섬유를 포함할 수 있다. 나노섬유의 경도는 나노섬유가 섬유 교차시 결합을 형성하거나 다른 나노섬유와 달라붙게 함으로써 개선된다. 결합은 결합을 촉진하기 위해서 나노섬유 표면을 화학적으로 변형시킴으로써, '달라붙게 하는' 시제를 첨가하고/하거나, 상호 연결점에서 융합 또는 결합을 유발하기 위해서 나노섬유를 가수분해함으로써 유도될 수 있다. 이러한 구조 및 이의 제조방법이 본원에 참조로 인용되는, Howard Tennent, David Moy 및 Chun-Ming Niu의 명칭 '경질 다공성 탄소 구조, 이의 제조방법, 사용방법 및 이를 함유하는 제품'의 동시 출원된 미국 임시 출원 번호 제 370077-3480호 (CMS Docket No. 370077-3480)에 기재되어 있다.

본 발명의 추가의 양태에 따라서, 상이한 산화환원 전위를 갖는 두 전극(4A와 4B)이 사용된다. 다시 말해서, 각각의 나노섬유 매트(1A와 1B)는 상이한 패러디 특성을 갖는 비대칭 전극을 형성하기 위해서 상이한 작용 그룹으로 작용화된다. 유리하게는, 나노섬유 전극 중의 하나가 0에 가까운 산화환원 전압을 갖는다 (보통 수소 전극, NHE).

이러한 비대칭적 패러디 의사캐패시터는 초기 전압이 작용 그룹의 산화환원 전위간 차이 때 4시간 이하 동안 순 이중층 캐패시터의 에너지를 저장할 수 있다. 이것은 이중층 캐패시터의 평균 전압이 방전이 0 볼트로 진행될 경우 초기 전압의 1/2이기 때문이고 이중층 캐패시터 장치의 전극이 2 개의 전극이 직렬로 연결된 2 개의 분리된 캐패시터로서 작용하기 때문이다. 따라서, 각각을 가로지르는 전압은 단지 1/2의 장치 전압이다.

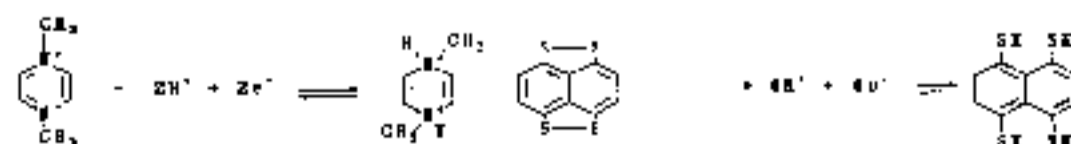
표면 그룹을 1 볼트 떨어져 산화환원 전위와 함께 운반하고 장치 중량의 50%가 전극 중량을 취하며 6 개의 표면 탄소당 하나의 작용 그룹의 로딩을 지니는 2 개의 200 m²/gm 전극이 15 Wh/kg의 비에너지를 달성한다. 더욱 낮은 로딩이 고 표면적에 요구된다.

1 볼트에서 측정되고 전극이 장치 중량의 50%를 포함하는 것으로 추정되는 등가 직렬 저항을 기초로 하여, 3350 W/kg의 피트 전력이 계산된다.

피브릴의 비정전용량은 2가지 방법으로 수 배 증가된다: (1) 고농도의 산화환원 그룹으로 작용화될 수 있는 열분해된 탄소성 중합체의 매우 얇은 다공성 층으로 코팅함으로써 유효한 표면적을 증가시키고; (2) 이러한 그룹을 강한 산화 또는 환원 전위와 (개별적으로) 혼입한다. 관념적으로, 통상적인 배터리와 달리, 전극 표면 또는 그 주위에서의 산화환원 반응은 상 변화를 수반하지 않는다. 통상적인 배터리에서, 하나의 산화 상태의 다른 상태로의 전환은 관념적으로 사실상 모든 하나의 상이 다른 상으로 전환될 때까지 단일 전위에서 진행된다 [참고문헌: 본원에 참조로 인용된 B.E. Conway 'Transition from 'Supercapacitor' to 'Battery' Behavior in Electrochemical Energy Storage', J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 6, June 1991]. 본질적으로, 이것은 순수 캐패시터와 재충전성 배터리간에 혼성을 유발할 것이다.

바람직하게는, 산화 1/2-전지는 산화된 나노섬유의 관찰된 의사정전용량을 책임지는 것으로 여겨지는 퀴논/하이드로퀴논 커플이다. 다른 1/2-전지는 바람직하게는 4급화 방향족 아민 또는 머캡탄-디설파이드 커플을 함유한다:

반응식 1



바람직하게는, 이러한 그룹을 함유하는 중합체는 사다리꼴의 방향족 환이다:

화학식 2



탄소성 중합체는 아세틸렌의 산화 커플링 및 순환화에 의해서 형성된다. 질소성 사다리꼴 환은 시아노겐의 중합에 의해서 또는 탄소성 사다리꼴 환의 열분해성 탈수소화에 이은 N와의 반응에 의해서 형성된다 [참조문헌: Urry, G., Elementary Equilibrium Chemistry of Carbon, Wiley, NY 1989]. 중합체는 공지된 방향족 반응에 의해서 또는 열분해성 탈수소화에 이은 O (ld.), S 또는 작용화된 아세틸렌의 첨가에 의해서 작용화된다.

광범위하게 입자는 작용화된 나노섬유, 즉, 표면이 하나 이상의 물질과 반응하거나 접촉하여 상이한 화학 종의 화학적 치환 또는 물리적 흡수를 위한 활성 부위를 제공하는 나노섬유이다.

McCarthy 등의 1989년 5월 15일자 미국 특허원 제351,967호는 피브릴의 표면을 산화하기에 충분한 반응 조건(예를 들면, 시간, 온도 및 압력) 하에서 황산(H₂SO₄)과 칼륨 클로레이트(KClO₃)를 포함하는 탄소 피브릴의 표면을 산화시키는 방법을 기재한다. McCarthy 등의 방법에 따라 산화된 피브릴은 비-균일 산화되고, 즉, 탄소 원자가 카복실, 알데히드, 케톤, 페놀 및 기타 카보닐 그룹의 혼합물로 치환된다.

나노섬유는 또한 질산의 처리에 의해서 비-균일하게 산화되었다. 국제 출원 PCT/US94/10168은 작용 그룹의 혼합물을 함유하는 산화 피브릴의 형성을 기재한다. Hoogenvaad, M.S.등[참조문헌: 'Metal Catalysts supported on a Novel Carbon Support', Presented at Sixth International Conference on Scientific Basis for the Preparation of Heterogeneous Catalyst, Brussels, Belgium, September 1994]은 피브릴-지지 귀금속 제조시 먼저 피브릴 표면을 질산으로 산화시키는 것이 유익하다는 것을 발견했다. 이러한 산으로의 예비처리는 이러한 보통의 탄소원이 부여될 경우, 작용화하기에 바람직하지 못한 물질의 표면을 소제하는, 탄소-지지 귀금속 촉매의 제조시의 표준 단계이다.

공개 작업에서, McCarthy와 Bening[참조문헌: Polymer Preprints ACS Div. of Polymer Chem. 30 (1)420(1990)]은 표면이 다양한 산화 그룹으로 이루어짐을 설명하기 위해서 산화 피브릴이 유도체를 제조했다. 이들이 제조한 화합물, 페닐하이드라존, 할로방향족에스테르, 탈륨염 등이 이미 분석 용도, 예를 들면, 밝게 채색되거나 일부의 다른 강하고 쉽게 동정되며 차별화되는 신호를 나타냄으로 인하여 선택된다.

작용화된 나노섬유

유리하게는, 나노섬유는 작용화된 나노섬유, 즉, 이와 연계된 작용성 화학적 잔기를 갖기 위해서 표면이 균일하게 또는 비-균일하게 변형된 나노섬유이다. 나노섬유 표면은 산화 또는 기타 화학적 매질과의 반응에 의해서 작용화될 수 있다. 나노섬유 표면은 화학적 반응에 의해서 또는 그 자체가 화학적 반응성을 지닌 종의 물리적 흡수에 의해서 균일하게 변형될 수 있다. 나노섬유 표면은 예를 들면, 산화에 의해서 변형될 수 있고 기타 작용 그룹과의 반응에 의해서 추가로 변형될 수 있다. 나노섬유 표면은 나노섬유가 화학적으로 반응하거나 다양한 기질내의 화학적 그룹에 물리적으로 결합될 수 있도록 작용 그룹의 스펙트럼으로 변형될 수 있다.

나노섬유의 복합체 구조는 피브릴 상의 작용 그룹을 링커 화학물질의 범위에 의해서 서로 결합시킴으로써 수득될 수 있다.

나노섬유는 캐패시터의 성질을 증진하기 위해서 작용화될 수 있다. 작용화된 나노섬유 및 이미 제조방법이 본원에 참조로 인용되는, 작용화된 나노튜브라는 명칭의 1994년 12월 8일자 미국 특허원 제08/352,400호에 기재되어 있다. 나노섬유는 바람직하게는 광범위하게 화학식 3의 식을 갖는 작용화된 나노섬유이다.

화학식 3

[C_nH_m]R_y

상기식에서,

n은 정수이고, L은 0.1n 이하의 수이며, m은 0.5n 이하의 수이다.

각각의 R은 동일하고 SO₃H, COOH, NH₂, OH, O, CHO, CN, COCl, 할라이드, COSH, SH, R', COOR', SR', SiR₃, Si(OR')₃, Si(O-SiR')₃OR', R', Li, AlR', Hg-X, TiZ 및 Mg-X 중에서 선택되며,

y는 3 이하의 정수이며,

R'는 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 사이클로알킬, 아랄킬 또는 헤테로아랄킬이며,

R'는 플루오로알킬, 플루오로아릴, 플루오로사이클로알킬, 플루오로아랄킬 또는 사이클로아릴이며,

X는 할라이드이며,

Z는 카복실레이트 또는 트리플루오로아세테이트이다.

탄소 원자, C 은 나노섬유의 표면 탄소이다.

나노섬유는 또한 비-균일하게 치환된 나노섬유를 포함한다. 또한 화학식 4의 작용화된 나노섬유가 포함된다.

화학식 4



상기식에서,

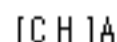
n, L, m, R' 및 R은 상기와 동일한 의미를 갖는다.

균일하게 및 비-균일하게 치환된 나노섬유에서, 표면 원자 C 이 반응된다. 흑연에서와 같이 흑연 나노섬유의 표면층의 대부분의 탄소 원자는 기저면 탄소이다. 기저면 탄소는 화학적 공격에 상대적으로 불활성이다. 예를 들면, 흑연면이 나노섬유 주위로 완전히 연장하지 못하는 결합 부위에, 흑연 평면의 가장자리 탄소 원자에 유사한 탄소 원자가 존재한다 [참조문헌: 가장자리 및 기저면 탄소의 논의를 위한 Elementary Equilibrium Chemistry of Carbon, Wiley, New York 1989].

결합 부위에, 나노섬유의 더욱 낮은 내부층의 가장자리 또는 기저면 탄소가 노출될 수 있다. 용어 표면 탄소는 모든 탄소, 즉, 최외각층 나노섬유의 기저면 및 가장자리 탄소, 최외각층의 결합 부위에 노출될 수 있는 더욱 낮은 층의 기저면 및/또는 가장자리 탄소를 포함한다. 가장자리 탄소는 반응성이고 탄소 균형을 만족시키기 위해서 약간의 이종원자 또는 그룹을 함유해야 한다.

상술된 치환된 나노섬유는 유리하게는 추가로 작용화될 수 있다. 이러한 조성물에는 화학식 5의 조성물이 포함된다.

화학식 5



상기식에서,

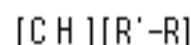
탄소는 나노섬유의 표면 탄소이고, n, L 및 m은 상술된 바와 같으며,

A는 OY, NHV, $\begin{matrix} O & O & O & O \\ | & | & | & | \\ C-OY & C-NR'Y & C-SY & C-Y \end{matrix}$, $\begin{matrix} O & O \\ | & | \\ -CR' & -OY \end{matrix}$, N=V 또는 C=V 중에서 선택되며,

Y는 단백질, 펩티드, 효소, 할체, 뉴클레오티드, 올리고뉴클레오티드, 항원, 효소 기질, 효소 억제제 또는 효소 기질의 전이 상태 아날로그의 적합한 작용 그룹이거나 R'-OH, R'-NH, R'-SH, R'-CHO, R'-CN, R'-X, R'-SiR', R'-Si(OR')R', R'-Si(O-SiR')R', R'-R', R'-N-CO, (CHO)H, (CHO)H, (CHO)-R', (CHO)-R' 및 R' 중에서 선택되며, w는 1 이상 200 이하의 정수이다.

화학식 6의 작용성 나노섬유가 또한 작용화되어 화학식 7의 조성물을 생성할 수 있다.

화학식 6



화학식 7



상기식에서,

n, L, m, R' 및 A는 상술된 바와 같다.

본 발명의 입자는 또한 특정 사이클릭 화합물이 흡수되는 나노섬유를 포함한다. 이것은 화학식 8의 물질의 조성물을 포함한다.

화학식 8



상기식에서,

n은 정수이고, L은 0.1n 이하의 수이며, m은 0.5n 이하이며, a는 0 또는 10 이하의 수이며, X는 폴리뉴클리어 방향족, 폴리헤테로뉴클리어 방향족 또는 메탈로폴리헤테로뉴클리어 방향족 잔기이며, R은 상술된 바와 같다.

바람직한 사이클릭 화합물은 문헌[참조: Cotton and Wilkinson, Advanced Organic Chemistry]의 p76에 기재된 바와 같은 평면 마크로사이클이다. 흡수를 위한 좀더 바람직한 사이클릭 화합물은 포피린과 프탈로시아닌이다.

흡수된 사이클릭 화합물이 작용화될 수 있다. 이러한 조성물을 화학식 9의 화합물을 포함한다.

화학식 9



상기식에서,

m, n, L, a, X 및 A는 상기에 정의된 바와 같고 탄소는 상술된 바와 같이 실질적으로 원통형의 흑연 나노섬유의 표면 탄소이다.

상술된 바와 같이 작용화된 탄소 나노섬유가 매트릭스에 혼입될 수 있다. 바람직하게는, 매트릭스는 유기 중합체(예를 들면, 에폭시, 비스말레이미드, 폴리아미드 또는 폴리에스테르 수지와 같은 열경화성 수지; 열가소성 수지; 반응 주입 성형 수지; 또는 천연 고무와 같은 엘라스토머, 스티렌-부타디엔 고무, 또는 cis-1,4-폴리부타디엔), 무기 중합체(예를 들면, 유리와 같은 중합체 무기 옥사이드), 금속(예를 들면, 납 또는 구리) 또는 세라믹 물질(예를 들면, 포틀랜드 시멘트)이다.

작용 그룹은 탄소 나노섬유를 강한 산화제와 나노섬유의 표면을 산화시키기에 충분한 시간 동안 접촉시키고 나노섬유를 작용 그룹을 산화된 표면에 첨가하기에 적합한 반응물과 추가로 접촉시킴으로써 탄소 나노섬유의 표면에 도입될 수 있다. 바람직하게는, 산화제는 강산 중의 알칼리 금속 클로레이트 용액으로 이루어진다. 다른 양태에서 알칼리 금속 클로레이트는 나트륨 클로레이트 또는 칼륨 클로레이트이다. 바람직한 양태에서 사용되는 강산은 황산이다. 산화하기에 충분한 시간은 약 0.5 시간 내지 약 24 시간이다.

탄소 나노섬유의 네트워크가 탄소 피브릴을 탄소 나노섬유의 표면을 산화시키기에 충분한 시간 동안 산화제와 접촉시키고, 표면-산화 탄소 나노섬유를 작용 그룹을 탄소 나노섬유의 표면에 첨가하기에 적합한 반응물과 접촉시킨 다음, 표면-작용화된 나노섬유를 탄소 나노섬유의 네트워크를 생성하기에 효과적인 가교-결합제와 추가로 접촉시킴으로써 생성된다. 바람직한 가교-결합제는 폴리올, 폴리아민 또는 폴리 카복실산이다.

작용화된 나노섬유는 또한 나노섬유의 경질 네트워크의 형태일 수 있다. 산-작용화된 나노섬유의 익히-분산된 3차원 네트워크는 예를 들면, 산 그룹(내부-피브릴)을 경질 네트워크를 형성하기 위해서 폴리올 또는 폴리아민과 가교-결합시킴으로써 안정화될 수 있다.

나노섬유 입자는 또한 본 발명의 작용화된 나노섬유를 결합시킴으로써 형성된 3차원 네트워크를 포함한다. 이러한 복합체는 직접 결합 또는 화학적 잔기를 포함하는 하나 이상의 결합자에 의해서 결합되는 적어도 2 개의 작용화된 나노섬유를 포함한다. 이러한 네트워크는 현저하게 균일한 동등한 구멍 크기의 다공성 매질을 포함한다.

이러한 나노섬유간 틈이 크기와 형태에 있어서 불규칙하지만, 이들은 구멍으로서 생각될 수 있고 다공성 매질을 특징지우기 위해서 사용되는 방법에 의해서 특징지워질 수 있다. 이러한 네트워크내의 틈의 크기는 나노섬유의 농도 및 분산의 수준과 가교-결합제의 농도 및쇄 길이에 의해서 조절될 수 있다.

나노섬유 표면의 화학적 변형방법 및 중의 나노섬유 표면상 흡수방법이 각각의 경우에 나노섬유 표면에 연계된 작용성 잔기를 제공하기 위해서 기재되어 있다.

나노섬유 작용화 방법

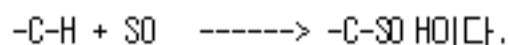
본 발명의 작용화된 나노섬유는 술폰화, 탈산화된 나노섬유 표면으로의 친전자성 첨가 또는 금속화에 의해서 직접 제조될 수 있다. 마크 성장 나노섬유가 사용될 경우, 이들은 작용화에 앞서 방대한 정제를 요할 수 있다. Ebbesen 등[참조문헌: Nature 367 519 (1994)]은 이러한 정제 절차를 제공한다.

바람직하게는, 탄소 나노섬유는 작용화제와 접촉시키기 전에 가공된다. 이러한 가공은 용매에 나노섬유를 분산시킴을 포함할 수 있다. 일부 경우에 탄소 나노섬유는 추가의 접촉전에 여과되고 건조될 수 있다.

1. 술폰화

배경 기술이 문헌[참조: March, J.P., Advanced Organic Chemistry, 3rd Ed. Wiley, New York 1985; House, H., Modern Synthetic Reactions, 2nd Ed., Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA 1972]에 기재되어 있다.

활성화된 C-H(방향족 C-H 포함) 결합을 20% 이하의 SO 를 함유하는 농황산 용액인 발연 황산(올레움)을 사용하여 술폰화할 수 있다. 통상적인 방법은 올레움을 사용하여 ~80°C에서의 액체 상에 의해서이지만; 활성화된 C-H 결합은 또한 불활성 비양성자성 용매 중의 SO 를 또는 증기상의 SO 를 사용하여 술폰화할 수 있다. 이 반응은:



과잉-반응은 하기의 반응에 따라 술폰의 형성을 유발한다:



제조 A

SO 를 사용하여 C-H 결합의 활성화

반응을 결과에 현저한 차이가 없도록 기체상 및 용액에서 수행한다. 증기 상 반응을

린드버그(Lindberg) 로(爐)에 의해서 가열된 수평 알루미늄 튜브 반응기에서 수행한다. 기체 주입구/배출구 튜브로 설치된 농화산 중의 20% SO₃를 함유하는 다-목 플라스크를 SO₃ 원으로 사용한다.

자기 보트 중의 중량을 단 피브릴 샘플 (BN 또는 CC)을 가스 주입구가 설치된 1' 튜브에 배치하고; 배출구를 농화산 버블러(bubbler) 트랩에 연결한다. 아르곤을 모든 공기를 제거하기 위해서 20분 동안 반응기를 통하여 플라싱하고, 샘플을 잔류 수분을 제거하기 위해서 300 °C에서 1시간 동안 가열한다. 건조 후, 온도를 아르곤 하의 반응 온도로 조정한다.

원하는 온도가 안정되었을 때, SO₃ 원을 반응기 튜브에 연결하고 아르곤 기류를 SO₃ 증기를 알루미늄 튜브 반응기로 운반하기 위해서 사용한다. 반응을 원하는 시간 동안 원하는 온도에서 수행한 후, 반응기를 유동 아르곤 하에서 냉각한다. 이어서 피브릴을 90°C에서 5' Hg 진공에서 건조하여 건조 중량 획득물을 수득한다. 술폰산(-SO₃H) 함량이 0.010 N NaOH와의 반응과 0.010 N HCl로의 역-적정에 의해서 최종 점으로서 pH 6.0을 사용하여 측정된다.

액체 상 반응은 촉열기/온도 조절기 및 자기 교반기로 설치된 다-목 100 cc 플라스크 중의 20% SO₃를 함유하는 농화산에서 수행된다. 농화산(50) 중의 피브릴 슬러리를 플라스크에 배치한다. 올레움 용액(20cc)을 반응기에 첨가하기 전에 ~60°C로 예열한다. 반응 후, 산성 슬러리를 부수어진 얼음에 따르고, 즉시 1 M의 탈이온수로 희석한다. 고체를 여과하고 세척 방출물의 pH에 변화가 없을 때까지 탈이온수로 철저히 세척한다. 피브릴을 100 °C에서 5' Hg 진공에서 건조한다. 여과시 전달 손실로 인하여, 정확한 중량의 획득물이 수득될 수 없다. 결과가 표 1에 수록되어 있다.

[표 1]

반응의 요약

X.	실행 번호	반응	샘플 중량(g)	피브릴 유형	T(°C)	시간	건조 중량 획득	SO ₃ H 농도 (meq/g)
1A	118-60A	Vap	0.20	CY	110	15 분	9.3%	0.50
1B	118-61A	Vap	0.20	BN	100	30 분	8.5%	0.31
1C	118-61B	Vap	0.20	BN	65	15 분	4.2%	0.45
1D	118-56A	Liq	1.2	CY	50	10 분		0.33
1E	118-56B	Liq	1.0	CY	25	20 분		0.40

증기 상 또는 액체상에서의 반응에 의한 술폰산 함량에 유의할만한 차이는 없다. 온도 효과가 존재한다. 더욱 높은 반응 온도(증기 상)는 더욱 높은 양의 술폰을 생성한다. 118-61B에서, 4.2% 중량 획득이 술폰산 함량과 일치한다(이론적으로 0.51 meq/g이다). 실행 60A 및 61A는 술폰산 함량에 의해서만 설명되기에는 너무 높은 중량 획득을 갖는다. 그러므로, 적당한 양의 술폰이 또한 제조됨이 추정된다.

2. 옥사이드-유리 피브릴 표면에의 첨가

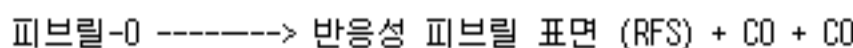
배경 기술이 문헌[참조: Urry, G., Elementary Equilibrium Chemistry of Carbon, Wiley, New York 1989]에 기재되어 있다.

피브릴내의 표면 탄소는 흑연과 같이 행동하고, 즉, 기저면 및 가장자리 탄소를 함유하는 6각 시이트에 배치된다. 기저면 탄소가 화학적 공격에 상대적으로 불활성이고, 가장자리 탄소가 반응성이며, 탄소 균형을 만족시키기 위해서 약간의 이종원자 또는 그룹을 함유해야 한다. 피브릴은 또한 기본적으로 가장자리 탄소이고 이종원자 또는 그룹을 함유하는 표면 결합 부위를 지닌다.

피브릴의 표면 탄소에 부착된 가장 통상의 이종원자는 제조동안 주된 기체성 성분인 수소; 높은 반응성으로 인하여, 및 미량을 회피하기에 매우 어려우므로 산소; 및 촉매로 인하여 항상 존재하는 H₂O이다.

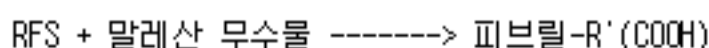
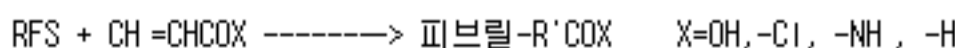
~1000°C에서 진공에서의 열분해는 미지의 메커니즘을 갖는 복합 반응으로 표면을 탈수소화시킬 것이다. 산물을 주로 CO와 CO₂이다. 생성된 피브릴 표면은 활성화된 올레핀에 매우 반응성은 C-C 정렬의 라디칼을 포함한다. 표면은 진공에서 또는 불활성 기체의 존재하에 안정하지만, 반응성 기체에 노출될 때까지 높은 반응성을 보유한다. 따라서, 피브릴은 ~1000°C에서 진공 또는 불활성 대기에서 열분해되고, 이러한 동일한 조건 하에서 냉각되며, 안정한 작용 그룹을 생성하기 위해서 저온에서 적당한 분자와 반응할 수 있다. 전형적인 예는:

1000 °C



다음,

25 내지 200 °C



RFS + CH =CH-CH X -----> 피브릴-R'CH X X=-NH, -OH, -할로겐

RFS + H O -----> 피브릴=O (퀴노이드)

RFS + CH =CHCHO -----> 피브릴-R'CHO (알데히드)

RFS + CH =CH-CN -----> 피브릴-R'CN

RFS + N -----> 피브릴 가장자리 N

RFS + O -----> 피브릴 C=O이다.

상기에서, R'는 탄화수소 라디칼(알킬, 아릴, 헤테로아릴 사이클로알킬, 아랄킬, 헤테로아랄킬 등)이다.

제조 B

아크릴산을 옥사이드-유리 피브릴 표면과 반응시킴으로써

작용화된 피브릴의 제조

자기 보트 중의 BN 피브릴 1/100 g을 열전대로 설비된 수평 1' 알루미늄 튜브에 배치하고 린드버그 튜브로 놓는다. 말단을 주입구/배출구로 설비한다. 튜브를 건조한 탈산화 아르곤으로 10분 동안 퍼어징한 후, 로의 온도를 300 °C로 상승시켜 30분 동안 유지한다. 그런 다음, 아르곤의 연속되는 유동 하에서, 온도를 100 °C에서 1000 °C로 상승시키고 16시간 동안 유지한다. 이 시간의 말미에, 튜브를 유동 아르곤 하에서 실온으로 냉각한다. 이어서 아르곤의 유동을 바꾸어 50°C에서 정제된 아크릴산을 함유하고 기체 주입구/배출구로 설비된 다-목 플라스크를 통과시킨다. 아크릴산/아르곤 증기의 유동이 실온에서 6시간 동안 계속된다. 이 시간의 말미에, 잔류 비반응 아크릴산이 먼저 아르곤을 퍼어징한 다음 100 °C에서 5' 이하의 진공에서 진공 건조함으로써 제거된다. 카복실산 함량은 과량의 0.010 N NaOH와의 반응과 최종점 pH 7.5로의 0.010 N HCl로의 역-적정에 의해서 측정된다.

제조 C

아크릴산을 산소-유리 피브릴 표면과 반응시킴으로써

작용화된 피브릴의 제조

절차를 열분해와 냉각을 10 Torr 진공에서 수행함을 제외하고는 상기의 방법과 유사한 방법으로 반복한다. 정제된 아크릴산 증기를 상기의 절차에서와 같이 아르곤으로 희석한다.

제조 D

말레이산을 옥사이드-유리 피브릴 표면과 반응시킴으로써

작용화된 피브릴의 제조

실온에서의 반응물이 아르곤 기체를 80°C에서 용융 말레산 무수물(MAN) 조를 통하여 통과시킴으로써 반응기로 공급되는 정제된 말레산 무수물임을 제외하고는 제조 B에서와 같은 절차를 반복한다.

제조 E

아크릴로일 클로라이드를 옥사이드-유리 피브릴 표면과 반응시킴으로써

작용화된 피브릴의 제조

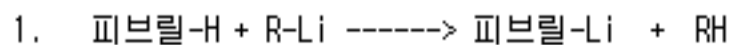
실온에서의 반응물이 아르곤을 25°C에서 순 아크릴로일 클로라이드를 통하여 통과시킴으로써 반응기로 공급되는 정제된 아크릴로일 클로라이드임을 제외하고는 제조 B에서와 같은 절차를 반복한다. 산 클로라이드 함량은 과량의 0.010 N NaOH와의 반응과 0.010 N HCl로의 역-적정에 의해서 측정된다.

진공내 피브릴의 열분해는 피브릴 표면을 탈산화하고 탈수소화한다. TGA 장치에서, 1000 °C에서 진공에서 또는 전제된 Ar 유동에서의 열분해는 BN 피브릴의 3 개의 샘플에 대해 3%의 평균 중량 손실이 있다. 기체 크로마토그래피 분석은 단지 CO와 CO, 및 저분자량 탄화수소만을 나타낸다. 생성된 표면은 아크릴산과 같은 매우 반응성의 활성화된 올레핀이고, 아크릴로일 클로라이드, 아크릴라미드, 아크롤레인, 말레산 무수물, 알릴 아민, 알릴 알콜 또는 알릴 할라이드는 심지어 실온에서 반응하여 활성화된 올레핀에 결합된 작용성만을 함유하는 청정 산물을 형성할 것이다. 따라서, 아크릴산 또는 말레이산 무수물과의 반응에 의해 카복실산만을; 아크릴로일 클로라이드와의 반응에 의해 산 클로라이드만을; 아크롤레인으로부터의 알데히드만을; 알릴 알콜로부터의 하이드록실만을; 알릴 아민으로부터의 아민만을; 알릴 할라이드로부터의 할라이드만을 함유하는 표면이 이용가능하다.

3. 금속화

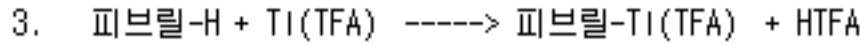
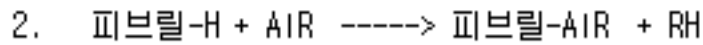
배경 기술이 문헌[참조: March, Advanced Organic Chemistry, 3rd ed., p. 545]에 기재되어 있다.

방향족 C-H 결합이 다양한 유기금속 제제로 금속화되어 탄소-금속 결합(C-M)을 생성한다. M은 보통 Li, Be, Mg, Al 또는 Ti이지만, 다른 금속이 또한 사용될 수 있다. 가장 단순한 반응은 활성화된 방향족내 수소의 직접 치환이다:



반응은 추가로 칼륨 t-부톡사이드 또는 킬레이팅 디아민과 같은 강염기를 필요로 할 수 있다. 비양성

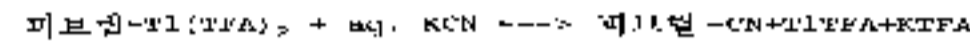
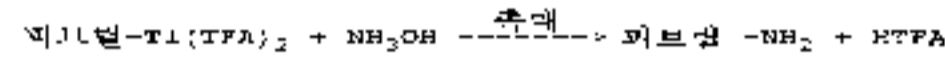
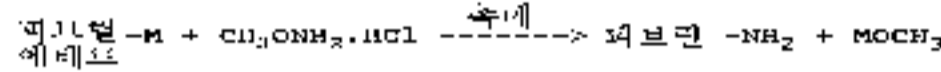
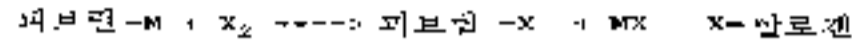
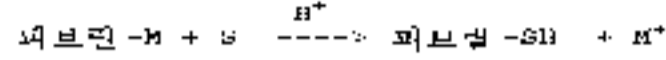
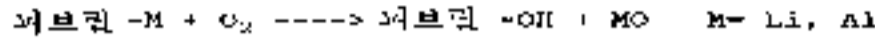
자성 용매가 필요하다(파라핀, 벤젠).



TFA=트리플루오로아세트이트 HTFA=트리플루오로아세트산

금속화된 유도체가 주된 단일-작용화된 피브릴의 예이다. 그러나, 이들은 다른 주된 단일-작용화된 피브릴을 생성하기 위해서 추가로 반응할 수 있다. 약간의 반응이 중간체의 분리없이 실질적으로 동일한 장치에서 수행될 수 있다.

4.



제조 F

피브릴-Li의 제조

CC 피브릴 1/100 g을 자기 보트에 배치하고 린드버그 튜브 로에 둘러싸인 1' 알루미나 튜브 반응기로 삽입한다. 튜브의 말단을 주입구/배출구로 설비한다. H의 연속 유동하에, 피브릴을 700 °c에서 3시간 동안 가열하여 표면 산화물을 C-H 그룹으로 전환시킨다. 이어서 반응기를 유동 H 하에서 실온으로 냉각한다.

수소화 피브릴을 건조한 탈-산화 헵탄(LiAlH을 갖는)과 함께 아르곤 퍼머징 시스템으로 장비된 1 & 다-목 둥근 바닥 플라스크로 옮겨 모든 공기를 제거하고 불활성 대기, 콘덴서, 자기 교반기 및 액체가 주사기로 첨가될 수 있는 고무 격벽을 유지한다. 아르곤 대기 하에서, 헵탄 중의 5 mmol 부틸리튬을 함유하는 2% 용액을 주사기로 첨가하고 슬러리를 느린 환류 하에서 4 시간 동안 교반한다. 이 시간의 말미에, 피브릴을 아르곤 대기 글러브 박스에서 중력 여과에 의해서 분리하고 건조한 탈산화된 헵탄으로 필터 상에서 수 시간 세척한다. 피브릴을 꼭마개로 설비된 50 cc 둥근 바닥 플라스크로 옮기고 10 torr 진공에서 50 °c에서 건조시킨다. 리튬 농도가 피브릴 샘플의 탈리온수 중의 과량의 0.010 N HCl 과의 반응과 최종점 pH 5.0로의 0.010 N HCl로의 역-적정에 의해서 측정된다.

제조 G

피브릴-TI(TFA)의 제조

CC 피브릴 1/100 g을 제조 E에서와 같이 수소화하고 건조 아르곤으로의 반복 퍼머징에 의해서 탈가스화된 HTFA를 갖는 다-목 플라스크로 로딩한다. HTFA 중의 5 mmol TI(TFA)의 5% 용액을 고무 격벽 통하여 플라스크에 첨가하고 슬러리를 느린 환류에서 6시간 동안 교반한다. 반응후, 피브릴을 수집하고 제조 A에서와 같이 건조한다.

제조 H

피브릴-OAc의 제조

(OAc 작용화만을 함유하는 산화된 유도체)

제조 F에서 제조된 산화리튬화 피브릴 1/2 g을 아르곤-대기 글러브 백 중의 건조한 탈산화된 헵탄과 함께 꼭마개와 자기 교반 바로 설비된 50 cc 단일 목 플라스크로 옮긴다. 플라스크를 글러브 백으로부터 제거하고 자기 교반기에서 교반한다. 꼭마개를 공기 중으로 개방한 다음 슬러리를 24시간 동안 교반한다. 이 시간의 말미에, 피브릴을 여과에 의해서 분리하고 수성 MeOH로 세척한 다음 50°c에서 5' 진공에서 건조시킨다. OAc 그룹의 농도가 OAc 그룹을 아세테이트 에스테르로 전환하기 위해서 80 °c에서 디옥산(0.252 M) 중의 아세트산 무수물의 표준화된 용액과 반응시키고, 이렇게 하여 반응된 무수물 몰당 1 당량의 아세트산을 방출함으로써 측정된다. 총 산 함량, 유리 아세트산 및 미반응 아세트산 무수물이 최종점 pH 7.5로의 0.010 N NaOH로의 적정에 의해서 측정된다.

제조 I

피브릴-NH의 제조

탈레이티드 피브릴 1/100 g을 제조 G에서와 같이 제조한다. 피브릴을 디옥산에 슬러링하고 디옥산에 용해된 0.5 g 트리페닐 포스핀을 첨가한다. 슬러리를 50°c에서 수 분 동안 교반한 다음, 50 °c에서 기

체 암모니아를 30분 동안 첨가한다. 이어서 피브릴을 여과에 의해서 분리하고, 디옥산에 이어 탈이온수로 세척한 다음, 80 °C에서 5' 진공에서 건조시킨다. 아민 농도가 과량의 아세트산 무수물과의 반응과 유리 아세트산 및 미반응 무수물의 0.010N NaOH로의 역-적정에 의해서 측정된다.

4. 유도된 폴리뉴클리어 방향족, 폴리헤테로뉴클리어 방향족

및 평면 마이클로사이클릭 화합물

피브릴의 흑연 표면에 방향족 화합물이 물리적으로 흡수되게 한다. 인력은 반 데르 발스 힘을 통한 것이다. 이러한 힘은 다-환 헤테로뉴클리어 방향족 화합물과 흑연 표면의 기저면 탄소 사이에 상당하다. 탈착이 경쟁적인 표면 흡착이 가능하거나 흡착물이 높은 용해도를 지니는 조건 하에서 발생할 수 있다.

제조 J

피브릴 상의 포피린 및 프탈로시아닌의 흡착

피브릴 상의 물리적 흡착에 바람직한 화합물은 흑연 또는 카본 블랙에 강하게 흡착되는 것으로 공지되어 있는 유도된 포피린 또는 프탈로시아닌이다. 여러 화합물, 예를 들면, 테트라카복실산 포피린, 코발트(II) 프탈로시아닌 또는 디리튬 프탈로시아닌이 이용가능하다. 나중 2 개의 화합물은 카복실산 형태로 유도될 수 있다.

포피린 또는 프탈로시아닌의 로딩능이 이들을 증분하여 첨가할 때 용액의 탈색에 의해서 측정될 수 있다. 짙은 색 용액(MeOH 중의 테트라카복실산 포피린에 대해 짙은 분홍색, 아세톤 또는 피리딘 중의 Co(II) 또는 디리튬 프탈로시아닌에 대해 짙은 청녹색)이 분자가 피브릴의 블랙 표면 상의 흡착에 의해 제거됨에 따라서 방출된다.

로딩능은 이러한 방법에 의해서 측정되고 유도체의 자취는 대략의 측정 (~140 sq. μ)으로부터 계산된다. 250 m²/g의 피브릴 평균 표면적에 대해서, 최대 로딩은 ~0.3 mmol/g일 것이다.

테트라카복실산 포피린을 적정에 의해서 분석한다. 흡착의 완전도가 주위 온도 내지 승온에서 수성 시스템에서의 색채 방출에 의해서 시험된다.

피브릴 슬러리를 초기에 혼합하고(워닝 블렌더) 로딩 동안 교반한다. 색채가 더이상 방출되지 않을 때 약간의 슬러리를 특정 효과 없이 초음파 처리한다.

로딩후, 실험 169-11, -12, -14 및 -19-1 (표 2 참조)를 동일한 용매에서 세척하여 흡장된 안료를 제거한다. 모두 세척 배출물에서 연속적으로 엷은 색조를 생성하고, 따라서 포화점을 정확히 측정하기는 어렵다. 실험 168-18와 -19-2는 로딩을 위해서 계산된 양의 안료를 사용하고 로딩후 매우 약간만 세척한다.

테트라카복실산 포피린(아세톤으로부터의)과 Co 프탈로시아닌(피리딘으로부터의)을 추가의 특성화를 위해서 피브릴에 로딩시킨다 (실험 169-18 및 -19-2 각각).

테트라카복실산 포피린의 분석

과량의 염기(pH 11 내지 12) 첨가는 적정중인 슬러리에서 즉각적인 분홍색 발색을 유발한다. 이것이 적정을 방해하지는 않지만, 이것은 높은 pH에서 포피린이 탈착됨을 예시한다. 카복실산 농도가 최종점으로서 pH 7.5를 사용하여 과량의 NaOH의 역적정에 의해서 측정된다. 적정은 포피린 0.275 meq/g에 동등한 산 1.10 meq/g의 로딩을 생성한다.

코발트 또는 디리튬 프탈로시아닌의 분석

이러한 흡착물의 농도는 탈색 실험으로부터만 측정된다. 청녹색이 30분 후에 희미해지지 않는 점을 포화-점으로서 취한다.

다수의 치환 폴리뉴클리어 방향족 또는 폴리헤테로뉴클리어 방향족 화합물이 피브릴 표면에 흡착된다. 접착을 위해서, 방향족 환의 수가 펜던트 작용 그룹당 2 개 이상의 환이어야 한다. 따라서, 3 개의 융합된 환을 포함하는 치환 안트라센, 페난트렌 등 또는 4 개 이상의 융합된 환을 포함하는 다작용성 유도체가 포피린 또는 프탈로시아닌 유도체 대신에 사용될 수 있다. 마찬가지로, 퀴놀린과 같은 치환 방향족 헤테로사이클, 또는 4 개 이상의 환을 함유하는 다중 치환된 헤테로방향족이 사용될 수 있다.

표 2는 3 개의 포피린/프탈로시아닌 유도체에 대한 로딩 실험의 결과를 요약한다.

[표 2]

흡착 실험의 요약

예	실행 번호	흡착물	중량 Fib, g	용매	로딩		meq/g 적정
					g/g	형태	
10A	169-11	TCAPorph	19.6mg	Acet	0.018 g/g	산	na
10B	169-12	TCAPorph	33.3mg	H2O	0.11	Na 염	na
10C	169-14	DiLiPhth	119.0mg	Acet	0.170	Li	na
10D	169-19-1	CoPhth	250.0mg	Pyr	0.187	Co	0.335(cal)
10E	169-18	TCAPorph	1.00g	Acet	0.205	산	1.10 (T)
10F	169-19-2	CoPhth	1.40g	Pyrz	0.172	Co	0.303(cal)

TCAPorph=테트라카복실산 포피린 (cal)=계산됨
 DiLiPhth=디리튬 프탈로시아닌 (T)=적정
 CoPhth=코발트(II) 프탈로시아닌

5. 클로레이트 또는 질산 산화

농활산 또는 질산 중의 칼륨 클로레이트와 같은 강산 산화물에 의한 흑연의 산화에 대한 문헌에 참조문헌[R.N. Smith, Quarterly Riview 13, 287 (1959); M.J.D. Low, Chem. Rev. 60, 267 (1960)]이 포함된다. 일반적으로, 가장자리 탄소(결합 부위를 포함)가 카복실산, 페놀 및 기타 산화된 그룹의 혼합물을 생성하기 위해서 공격된다. 라디칼 반응을 수반하는 메커니즘이 복잡하다.

제조 K

클로레이트를 사용하는 카복실산-작용화 피브릴의 제조

CC 피브릴의 샘플을 스파툴라로 혼합시킴으로써 슬러링한 다음, 기체 주입구/배출구 및 오버헤드 교반기로 설비된 반응기 플라스크로 옮긴다. 교반 및 아르곤의 느린 유동 하에서, NaClO의 전하를 실온에서 실행 동안 부분적으로 첨가한다. 염소 증기가 실행의 전 과정 동안 생성되고 반응기 밖에서 수성 NaOH 트랩으로 소제된다. 실행의 말미에, 피브릴 슬러리를 부수어진 얼음에 따르고 진공 여과한다. 필터 케익을 속슬렛(Soxhlet) 골무로 옮기고 속슬렛 추출기에서 탈이온수로 세척한 다음 미사용수로 수 시간마다 교환한다. 미사용 탈이온수 첨가시 피브릴의 샘플이 물의 pH를 변화시키지 않을 때까지 세척을 계속한다. 이어서 피브릴을 여과에 의해서 분리하고 100 °c에서 5' 진공에서 밤새 건조시킨다.

카복실산 함량은 샘플을 과량의 0.01 N NaOH로 반응시키고 최종점 pH 7.5로 0.010 N HCl로 역-적정함으로써 측정한다. 결과가 표 3에 수록되어 있다.

[표 3]

직접 산화 실행의 요약

예	실행 번호	성분 (g)			시 (시간)	세척 pH	Rec 중량	산 meq/g
		피브릴	NaClO3	cc H2SO4				
11A	168-30	10.0	8.68	450	24	5.7	10.0	
11B	168-36	12.0	13.9	600	24	5.9	13.7	

제조 L

질산을 사용하여 카복실산-작용화 피브릴의 제조

중량을 단 피브릴 샘플을 오버헤드 교반기와 물 컨덴서로 장비된 둥근 바닥 다중-목 만입된 반응기 플라스크에서 적합한 강도의 질산으로 슬러링한다. 연속적으로 교반하면서, 온도를 조정하고 반응을 특정 시간 동안 수행한다. 갈색 연기가 산 강도와 상관없이 온도가 70°C를 초과한 직후에 방출된다. 반응 후, 슬러리를 부수어진 얼음에 따르고 탈이온수로 희석한다. 슬러리를 여과하고 과량의 산을 속슬렛 추출기에서 세척함으로써 제거하며, 저수통을 슬러링된 샘플이 탈이온수로부터 pH 변화를 일으키지 않을 때까지 수 시간마다 탈이온수로 교체한다. 피브릴을 100°C에서 5' 진공에서 밤새 건조시킨다. 중량을 단 피브릴의 부분이 표준 0.010 N NaOH와 반응하고 카복실산 함량이 0.010 N HCl로의 역-적정에 의해서 측정된다. 표면 산소 함량이 XPS에 의해서 측정된다. 물에서의 분산능이 워닝 블렌더에서 2분 동안 매우 혼합시킴으로써 0.1 중량%에서 시험된다. 결과가 표 4에 요약되어 있다.

[표 4]

직접 산화 실행의 요약

예	성분			온도 (°C)	시간	중량 손 실	COOH meq/g	ESCA, C	% O	H2O 에서의 분산능
	Gms. 피브릴	cc 산	산 농도							
12A	1 (BN)	300	70%	실온	24 시간	0	<0.1	98	2	
12B	1 (BN)	300	15	환류	48	<5%	<0.1	분석되지 않음		
12C	20(BN)	1.0 g	70	환류	7	25%	0.8	분석되지 않음		G
12D	48(BN)	1.0 g	70	환류	7	20%	0.9	분석되지 않음		G

P=불리; G=양호

6. 작용화된 피브릴의 제 2 유도체

카복실산-작용화 피브릴

카복실산으로부터 제조될 수 있는 제 2 유도체의 수는 본질적으로 무제한이다. 알콜 또는 아민이 안정한 에스테르 또는 아마이드를 생성하기 위해서 산에 쉽게 연결된다. 알콜 또는 아민이 이- 또는 다-작용성 분자의 부분일 경우, O- 또는 NH-를 통한 결합은 펜던트 그룹으로서 나머지의 작용성을 남긴다. 2차 제제의 전형적인 예는 하기와 같다.

화학식	펜던트 그룹	예
HO-R, R=알킬, 아릴, 플루오로에탄올, 중합체, SiR ₃	R-	메탄올, 페놀, 트리플루오로카본, 아-중결 폴리메스테르, 실라놀
H ₂ N-R R= 상기와 같음	R-	아민, 아닐린, 불소화 아민, 실릴아민, 아민 중결 폴리아미드
Cl-SiR ₃	SiR ₃ -	클로로실란
HO-R-OH, R=알킬, 아릴, CH ₂ -	HO-	에틸렌글리콜, PEG, 펜타에리트리톨, 비스-페놀 A
H ₂ N-R-NH ₂ , R=알킬, 아릴	H ₂ N-	에틸렌디아민, 폴리메틸렌아민
X-R-Y, R=알킬 등; X=OH 또는 NH ₂ ; Y=SH, CN, C=O, CHO, 알켄, 알킨, 방향족, 헤테로사이클	Y-	폴리아민 아마이드, 머캡토에탄올

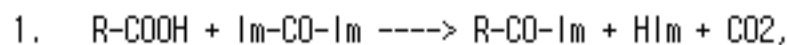
반응이 카복실산을 알콜 또는 아민과 에스테르화하거나 아민화하기 위해서 개발된 방법 중의 일부를 사용하여 수행될 수 있다. 이들 중에서, 에스테르 또는 아마이드를 위한 아실화제로서 N,N'-카보닐 디이미다졸(CDI)을 사용하는 문헌[참조: H.A. Staab, Angew. Chem. Internat. Edit., (1), 351 (1962)]의 방법 및 아민화를 위한 카복실산을 활성화시키기 위해서 N-하이드록시숙시미드(NHS)를 사용하는 문헌[참조: G.W. Anderson, et al., J. Amer. Chem. Soc. 86, 1839 (1964)]의 방법이 사용된다.

제조 M

작용화된 피브릴의 2차 유도체의 제조

N,N'-카보닐 디이미다졸

청정한 건조된 비양성자성 용매(예를 들면, 톨루엔 또는 디옥산)가 이러한 절차에 요구된다. 화학양론적 양의 제제가 충분하다. 에스테르에 있어서, 카복실산 화합물을 불활성 대기(아르곤)에서 톨루엔 중에서 실온에서 2시간 동안 톨루엔에서 용해된 화학양론적 양의 CDI와 반응시킨다. 이 시간 동안 CO가 방출된다. 2시간 후, 알콜을 Na 에톡사이드의 촉매적 양과 함께 첨가하고 반응을 80°C에서 4시간 동안 계속한다. 보통의 알콜에 있어서, 수율은 정량적이다. 반응은 하기와 같다:

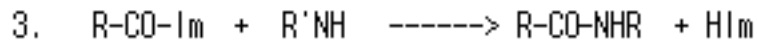


NaOEt



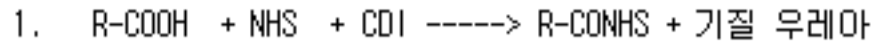
상기에서, Im은 이미다졸라이드이고, HIm은 이미다졸이다.

아민의 아민화는 실온에서 비촉매화되어 발생한다. 절차의 제 1 단계는 동일하다. CO 방출후, 화학양론적 양의 아민을 실온에서 첨가하고 1 내지 2 시간 동안 반응시킨다. 반응은 정량적이다. 반응은 하기와 같다:



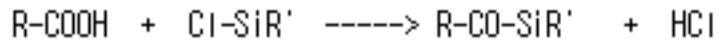
N-하이드록시숙신이미드

1급 아민으로의 아민화를 위한 카복실산의 활성화가 N-하이드록시숙신아미드 에스테르를 통하여 일어나고; 카보디이미드가 치환 우레아로서 방출되는 물을 묶어 두기 위해서 사용된다. 이어서 NHS 에스테르가 실온에서 1급 아민과의 반응에 의해서 아미드로 전환된다. 반응은 하기와 같다:



실릴화

트리알킬실릴클로라이드 또는 트리알킬실라놀이 하기에 따라서 산성 H와 즉시 반응한다:



소량의 디아자-1,1,1-비스이클로옥탄(DABCO)이 촉매로서 사용된다. 적합한 용매는 디옥산과 톨루엔이다.

제조 N

카복실산-작용화된 피브릴로부터의 에스테르/알콜 유도체의 제조

카복실산 작용화 피브릴을 제조 K에서와 같이 제조한다. 카복실산 함량은 0.75 meq/g이다. 피브릴을 CO 방출이 중지될 때까지 실온에서 용매로서 톨루엔과 함께 불활성 대기 중에서 화학양론적 양의 CDI와 반응시킨다. 그런 다음, 슬러리를 80°C에서 10배 몰 과량의 폴리에틸렌글리콜 (분자량 600) 및 촉매로서 소량의 NaOEt와 반응시킨다. 2 시간 반응후, 피브릴을 여과에 의해서 분리하고 톨루엔으로 세척하고 100 °C에서 건조시킨다.

제조 O

카복실산-작용화된 피브릴로부터 아미드/아민 유도체의 제조 (177-041-1)

클로레이트-산화된 피브릴 (0.62 meq/g) 0.242 g을 액체 정지기로 설비된 100 ml 둥근 바닥 플라스크에서 교반하면서 20 ml 무수 디옥산에 현탁시킨다. 20-배 몰 과량의 N-하이드록시숙신이미드(0.299 g)를 첨가하고 용해하도록 한다. 이어서 20-배 몰 과량의 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)-카보디이미드(EDAC) (0.510 g)을 첨가하고 2시간 동안 실온에서 교반을 계속한다. 이 시기의 말미에 교반을 중지하고, 상등액을 빨아들이며, 고체를 무수 디옥산 및 MeOH로 세척하고 0.45 마이크론 폴리술폰 막에서 여과시킨다. 고체를 필터 막에서 추가의 MeOH로 세척하고 중량 감소가 관찰되지 않을 때까지 진공-건조시킨다. NHS-활성화된 산화 피브릴의 수율은 관찰된 6% 중량 획득물을 기준으로 100%이다.

에틸렌디아민(en) 100 μl를 0.2M NaHCO 완충제 10 ml에 첨가한다. 같은 용적의 아세트산(HOAc)을 첨가하여 pH를 8 가까이로 유지한다. NHS-활성화된 산화 피브릴 (0.310 g)을 격렬하게 교반하면서 첨가하고 1 시간 동안 반응시킨다. en 300 μl와 HOAc 300 μl를 10분 동안 첨가한다. 용액을 0.45 마이크론 폴리술폰 막에서 여과하고 NaHCO 완충제, 1% HCl, 탈이온수 및 EtOH로 연속적으로 세척한다. 고체를 진공하에서 밤새 건조시킨다. HCl 염을 추가의 분석 및 반응 동안 NaOH(177-046-1)와의 반응에 의해서 유리 아민으로 역전환시킨다.

ESCA를 아민화 피브릴(GF/NH) 상에 존재하는 N의 양을 정량하기 위해서 수행한다. 177-046-1의 ESCA 분석은 %N으로 0.90을 나타낸다 (177-059). 이러한 N의 양이 접근성이면서 반응성인 아민 그룹으로서 얼마나 존재하는지를 산정하기 위해서, 유도체를 이용가능한 1급 아민 그룹을 갖는 상응하는 쉬프 베이스(Schiff Base) 결합을 생성하기 위해서 펜타플루오로벤즈알데히드와의 기체 상 반응에 의해서 제조한다. ESCA 분석은 기대된 바와 같이 %N으로 0.91, %F로 1.68을 나타낸다. 이것은 아민화 피브릴 상의 반응성 1급 아민으로서 존재하는 %N으로 0.34로 해석된다(펜타플루오로벤즈알데히드분자당 5F). %N으로 0.45의 수준은 각 N의 유리 말단과의 완전한 반응을 취하는 것으로 예상된다. 관찰된 수준은 N과 NHS-활성화 피브릴의 반응으로부터 매우 높은 수율을 나타내고 이용가능한 유리 아민 그룹의 반응성을 확실히 한다.

ESCA 데이터로부터 계산된 유리 아민으로서 존재하는 %N으로의 0.34의 수준에서, 다른 물질의 커플링을 허용하는 유리 아민 그룹에 의한 피브릴이 거의 완전히 망라된다.

제조 P

카복실산-작용화된 피브릴로부터 실릴 유도체의 제조

제조 K에서와 같이 제조된 산 작용화된 피브릴을 디옥산 중에서 불활성 대기에서 슬러링한다. 교반하면서, 화학양론적 양의 클로로트리에틸 실란을 첨가하고 0.5 시간 동안 반응시킨 후, 디옥산 중의 DABCO의 5% 용액 수 방울을 첨가한다. 시스템을 부가 시간 동안 반응시키고, 피브릴을 여과에 의해서 수집한 다음, 디옥산으로 세척한다. 피브릴을 100 °C에서 V' 진공에서 밤새 건조시킨다.

표 5는 2차 유도체 제조를 요약한다. 산물을 C, O, N, Si 및 F 표면 함량에 대해 ESCA에 의해서 분석했다.

[표 5]

2차 유도체 제조의 요약

반응물	펜던트 그룹	ESCA 분석, 원자 (%)					
		S	C	N	O	Si	F
성장된 것	----	--	98.5	--	1.5	--	--
산화된 클로레이트	-COOH, C=O, C-OH	--	92.4	--	7.6	--	--
H ₂ N-C ₂ H ₄ -NH ₂	-CONHC ₂ H ₄ NH ₂	--	99.10	0.90	--	--	--
	-CONHC ₂ H ₄ N=OC ₆ H ₅	--	97.41	0.91	--	--	1.68

제조 Q

카복실산-작용화된 피브릴로부터 실릴 유도체의 제조

제조 K에서와 같이 제조된 산 작용화된 피브릴을 불활성 대기에서 디옥산 중에서 슬러링한다. 교반하면서, 클로로트리메틸 실란의 화학양론적 양을 첨가하고 0.5 시간 동안 반응시킨 다음, 디옥산 중의 DABCO 5% 용액 수 방울을 첨가한다. 시스템을 부가 시간 동안 반응시킨 다음, 피브릴을 여과에 의해서 수집하고 디옥산으로 세척한다. 피브릴을 100°C에서 5' 진공에서 밤새 건조시킨다.

표 6은 2차 유도체 제조를 요약한다. 산물을 ESCA로 분석한다. 분석은 목적하는 펜던트 그룹의 혼입을 확인한다. 산물을 C, O, Si 및 F 표면 성분에 대해서 ESCA로 분석한다.

[표 6]

2차 유도체 제조의 요약

반응물	펜던트 그룹	ESCA 분석, 원자 (%)					
		S	C	N	O	Si	F
CF ₃ CH ₂ OH	-COOCH ₂ CF ₃	분석되지 않음					
폴리EG-600	-CO-(OC ₂ H ₄ O-)H	분석되지 않음					
HO-C ₂ H ₄ -SH	-COOC ₂ H ₄ SH						
Cl-SiEt ₃	-COSiEt ₃						

술폰산-작용화된 피브릴

제조 A에서 제조된 바와 같이, 아릴 술폰산을 추가로 반응시켜 2차 유도체를 수득한다. 술폰산을 LiAlH 또는 트리페닐포스핀과 요오드의 배합에 의해서 머캡탄으로 감소시킨다 (March, J.P., p. 1107).

이들을 또한 디알킬 에테르와의 반응, 즉,

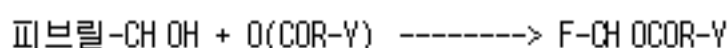
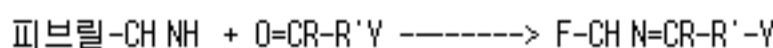
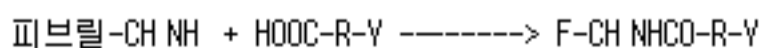
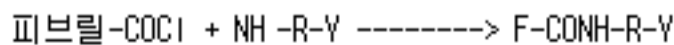
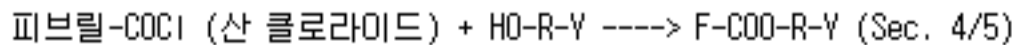


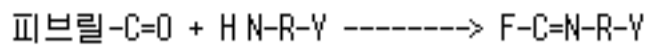
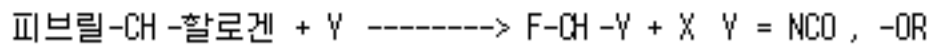
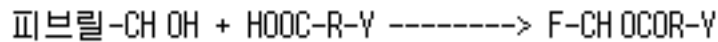
에 의해서 설포네이트 에스테르로 전환시킬 수 있다.

산소-유리 피브릴 표면으로의 친전자성 첨가 또는 금속화에 의해

작용화된 피브릴

활성화된 친전자체의 산소-유리 피브릴 표면으로의 첨가에 의해 수득되는 1차 산물은 펜던트 -COOH, -COCl, -CN, -CH₂NH₂, -CH₂OH, -CH₂- , 할로겐 또는 HC=O를 지닌다. 이것은 하기의 반응에 의해서 2차 유도체로 전환될 수 있다.





폴리뉴클리어 또는 폴리테로뉴클리어 방향족 또는
 평면 마크로사이클릭 화합물의 흡수에 의해 작용화된 피브릴
 디리튬 프탈로시아닌

일반적으로, 2 개의 Li 이온이 대부분의 금속(특히 다가) 착물에 의해서 프탈로시아닌(Pc)으로부터 치환된다. 그러므로, Li 의 불안정성 리간드와 결합된 금속 이온으로의 치환은 안정한 작용 그룹을 피브릴 표면에 배치하는 방법이다. 거의 모든 전이 금속 착물이 Pc로부터 Li 를 치환하여 안정한 불안정성 킬레이트 형성할 것이다. 요점은 이러한 금속을 안정한 리간드와 커플링하는 것이다.

코발트 (II) 프탈로시아닌

코발트 (II) 착물이 특히 이에 적합하다. Co 이온이 매우 안정한 킬레이트를 형성하기 위해서 2 개의 Li 로 치환될 수 있다. 이어서 Co 이온이 펜던트 카복실산 그룹과 함께 피리딘 환을 함유하고 피리딘 그룹으로 우선적으로 결합되는 것으로 알려진 질산과 같은 리간드로 배워질 수 있다. 과량의 니코틴산의 존재하에, Co(II)Pc는 Co(III)Pc로 전기화학적으로 산화되고, 니코틴산의 피리딘 잔기를 갖는 불안정성 착물을 형성할 수 있다. 따라서, 니코틴산 리간드의 유리 카복실산 그룹이 피브릴 표면에 강하게 부착된다.

기타 적합한 리간드는 아미노피리딘 또는 에틸렌디아민 (펜던트 NH), 머캡토시리딘 (SH), 또는 한 말단에 아미노- 또는 피리딘- 잔기, 및 다른 한 말단에 바람직한 기능을 함유하는 기타 다작용성 리간드이다.

7. 3-차원 구조

산화 피브릴은 수성 매질에서 비산화된 피브릴보다 좀더 쉽게 분산된다. 메조- 및 마크로포어 (2 nm 이상의 구멍)를 갖는 안정한 다공성 3-차원 구조가 촉매 또는 크로마토그래피 지지체로서 매우 유용하다. 피브릴이 개별화된 기재 상에서 분산될 수 있으므로, 가교-결합에 의해서 안정화되는 익히-분산된 샘플이 이러한 지지체를 작제하도록 한다. 작용화된 피브릴이 수성 또는 극성 매질에 쉽게 분산되고 작용성이 가교-결합 점을 제공하므로 이러한 적용에 이상적이다. 또한, 작용성은 효소 또는 크로마토그래피 부위를 지지하는 점을 제공한다. 말미의 결과는 활성 시제를 지지하는 작용 부위로 접근가능한 총 표면적을 갖는 경질의 3차원 구조이다.

촉매시 이러한 지지체에 대한 전형적인 적용에는 합침에 의해 놓여진 금속 촉매, 예를 들면, 귀금속 수소화 촉매를 위한 매우 다공성 지지체로서의 용도가 포함된다. 또한, 구조의 매우 높은 다공성과 결합된 작용성에 의해서 분자 촉매를 속박에 의해서 지지체로 결합시키는 능력은 동질 반응을 이질 방법으로 수행하도록 한다. 속박된 분자 촉매는 본질적으로 동질 반응과 함께 하는 선택성과 속도에 있어서의 장점을 사용할 수 있는, 동질 반응기에 유사한 연속 액체 상에 달려 있다. 그러나, 고체 지지체에 속박되는 것은 쉬운 분리 및 활성의 다수의 경우에 매우 고비용의 촉매의 회수를 허용한다.

이러한 안정한 경질 구조가 또한 적합한 에난티오머 촉매 또는 선택적인 기질을 지지체에 접촉시킴으로써 비대칭 합성 또는 친화성 크로마토그래피와 같은 매우 어려운 반응을 수행하도록 허용한다. 메탈로-Pc 또는 메탈로-포피린 착물을 통한 유도는 또한 금속 이온에 결합된 리간드 및 따라서 2차 유도체를 통하여 리간드에 결합되는 분자의 회수를 허용한다. 예를 들면, 작용화된 피브릴의 3차원 구조가 전극, 또는 전극의 부분이고, 작용화가 Co (II) Pc의 흡착으로부터 발생하는 경우에, 질산의 존재하에 Co (II) 내지 Co (III)의 전기화학 산화는 펜던트 그룹으로서 카복실산을 갖는 불안정성 Co (III)-피리딘 착물을 생성할 것이다. 적합한 항원, 항체, 촉매 항체, 또는 기타 부위-특이성 트래핑제를 부착하는 것이 달성하기 매우 어려운 분자의 선택적인 분리(친화성 크로마토그래피)를 허용할 것이다. 흡착된 물질을 제거하기 위해서 전극을 세척한 후, 표적 분자를 함유하는 Co (III) 착물이 전기화학적으로 환원되어 안정성 Co(II) 착물을 회수할 수 있다. 이어서 표적 분자를 함유하는 Co (II) 상의 리간드를 안정성 Co (II) 리간드의 질량 작용 치환에 의해서 회수하고, 이렇게하여 수행하기 매우 어렵거나 고비용인 분자의 분리 및 회수를 수행할 수 있다 (예를 들면, 키랄 약물).

3차원 구조의 다른 예가 피브릴-세라믹 복합재이다.

상기의 기재 및 예에 의해서 설명된 바와 같이, 본 발명은 매우 다양한 작용화된 나노섬유의 형성에 적용을 갖는다.

사용된 용어와 표현은 제한이 아니라 기재의 의미로서 사용되고, 이의 일부로서 예시되고 기재된 동등한 형상을 배제하는 용어 또는 표현으로 사용하려는 의도는 아니며, 다양한 변형이 본 발명의 범위 내에서 가능함이 인식된다.

나노섬유를 다양한 표면 처리로 제조한다. 나노섬유의 습윤 산화를 위한 두 시스템이 설명되었다: 클로레이트 산화와 질산 산화. 이 시스템에서, 산 강도, 반응 시간 및 온도를 변화시킬 수 있다.

나노섬유 표면에 산화환원 그룹의 생성이 특히 바람직하다. 퀴논과 하이드로퀴논은 나노섬유의 존재하에 흡착 또는 적합한 용매로부터의 침전에 의해서 침착될 수 있다. 좀더 색다른 구조 및 표면 코팅 방법이 피브릴이 전극으로 조립되기 전에 피브릴로 수득될 수 있다.

전극은 처리된 나노섬유의 슬러리의 단순한 여과에 의해서 조립된다. 두께는 사용된 물질의 양 및 형태에 의해서 조절되고, 밀도는 경험을 기초로하여 예상되는 것으로 추정된다. 자가-지지 펠트를 수득하기 위해서 두께를 조정하는 것이 필요할 수 있다. 나노섬유 또는 통상의 섬유의 슬러리로부터의 복합재 전극이 사용될 수 있다.

전극은 유리하게는 순환 전압계, 전도성 및 DC 정전용량 측정을 특징으로 한다.

0에 가까운 산화환원 전극(NHE)을 갖는 패러디 전극을 제조하기 위해서, 0에 가까운 산화환원 전위를 갖는 표면 그룹을 도입한다. 이러한 표면 그룹은 유리하게는 디설파이드와 4급 아민을 포함한다. 설파이드 또는 적합한 아민이 유리하게는 매트릭스의 조립전에 피브릴의 존재하에 흡착되거나 침전된다.

실시예

기구

밸런스, Ohaus Model E120.

주파수 반응 분석기 (FRA), Schlumberger Model 1250.

일정전위기, EG&G Model 273.

디지털 멀티미터, Keithley Model 197.

RCL 모터, Philips PM6303.

실시예 1

중량을 단 피브릴 샘플을 오버헤드 교반기와 물 컨덴서로 장비된 둥근 바닥 다중-목 만입된 반응기 플라스크에서 적합한 강도의 질산으로 슬러링한다. 연속적으로 교반하면서, 온도를 조정하고 반응을 특정 시간 동안 수행한다. 갈색 연기가 산 강도와 상관없이 온도가 70°C를 초과한 직후에 방출된다. 반응 후, 슬러리를 부수어진 얼음에 따르고 탈이온수로 희석한다. 슬러리를 여과하고 과량의 산을 속슬렛 추출기에서 세척함으로써 제거하며, 저수통을 슬러링된 샘플이 탈이온수로부터 pH 변화를 일으키지 않을 때까지 수 시간마다 미사용 탈이온수로 교체한다. 피브릴을 100°C에서 5' 진공에서 밤새 건조시킨다.

건조된 피브릴 1.3 g을 미사용 탈이온수에서 슬러링하고 7cm 직경 필터 페이퍼에서 여과하여 산화된 피브릴의 얇은 시이트를 형성한다.

170-42로 표시된 피브릴 시이트 물질을 탈이온수에 침지시킨 다음 0.73 인치 직경으로 편칭한다. 이것을 85 °C에서 약 1시간 동안 건조시키고 중량을 단다. 평균 중량은 0.074 g이다. 디스크를 약 85°C에서 유지되는 38 중량% 황산에서 밤새 침지시킨 다음 산 용액 중에서 전지가 조립될 때까지 25°C에서 유지한다.

단일-전지 전기화학 캐패시터가 이들 디스크의 쌍을 사용하여 제작된다. 캐패시터는 0.001 인치 두께 다공성 분리기를 사용하여 넘치는(flooded) 조건하에서 측정된다. 3 개의 분리된 단일-전지 캐패시터가 편칭된 디스크로부터 조립되어 시험된다.

정전용량을 D00-C-29501에 기재된 시험 방법에 따라서 10 Ω 및 100 Ω 충전 레지스터를 사용하여 측정한다.

ESR을 D00-C-29501에 따라서 1 kHz에서 0-V bias로 측정한다. 누출 전류가 또한 이러한 절차를 사용하여 측정된다.

각각의 시험 캐패시터의 복합 임피던스를 실온에서 FRA 및 일정전위기를 사용하여 10 mV ac 신호로 측정된다. 측정을 65x10 Hz 내지 약 1x10 Hz 범위의 주파수에 걸쳐서 0-V 및 1-V에서 시행한다. 이러한 주파수 범위는 용량성 행동이 나타나는 영역을 스패닝한다.

각 시험 장치의 정전용량 및 ESR 측정을 조립후 처음으로 시행한 다음 전 시간에 걸쳐서 주기적으로 각 장치를 측정한다. 시간--ESR로 일반적으로 증가된 정전용량은 안정한 상태로 유지된다. 시험 결과가 표 7에 기재되어 있다. 후속의 측정이 표에 수록되어 있다.

[표 7]

정전용량, ESR 및 누출 전류 값

Cap ID	ESR (Ω)	C10 (F)	C100 (F)	IL (uA)
a	0.106	2.01	2.05	707
	0.103	2.33		
		2.45		
b	0.194	2.02	2.13	649
	0.197	2.52	2.47	
c	0.119	2.04	2.00	650
		2.73		
	0.165	2.86	2.84	

등가 회로 모델이 임피던스 데이터를 사용하여 시험 캐패시터 'a'에 대해 유도된다. 도 5는

섀트(shunt) 레지스터와 직렬 유도자를 갖는 단일-시간-일정 RC 모델을 나타낸다. 회로 소자 값이 표 8에 수록되어 있다.

[표 8]

회로 소자 파라미터 (캐패시터 a) (단위: μH , Ω , F)

Bias (V)	L	Rs	Rp	C
0.0	.144	.112	586	3.23
1.0	.145	.103	233	1.54

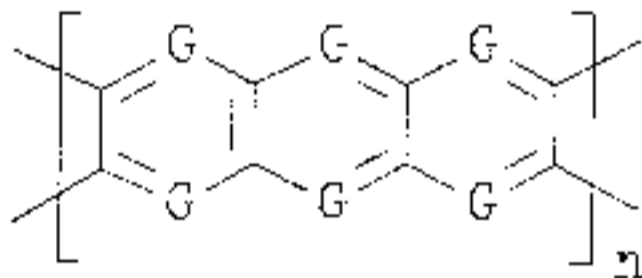
본 시험 정전용량의 저-주파수, 0-V bias 정전용량은 약 3.23 F이고 약 6.4 F의 전극 정전용량을 생성한다. 전극 질량이 0.074 g이므로, 물질은 약 86 F/g의 저-주파수 특이 정전용량을 갖는다. 유의할만 하게도, 이 장치는 0-V bias에 대해서 약 2 Hz 이하 및 1 V bias에 대해 4 Hz 이하의 주파수의 매우 이상적인 정전용량 행동을 나타낸다.

시간과 함께 충전 정전용량에서의 이동이 모든 3 개의 시험 장치에 대해서 관찰된다. 방향은 일관되게 상향이고, 장치 'c'에 대해 약 40%가 된다.

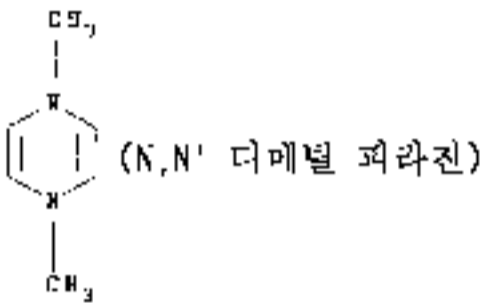
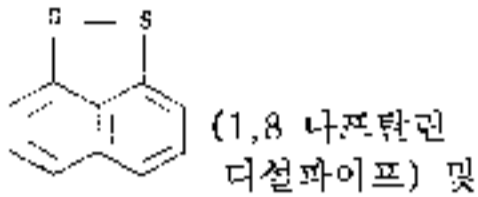
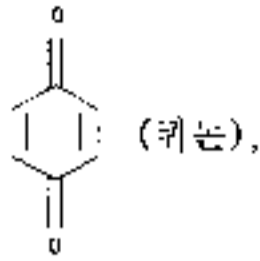
(57) 청구의 범위

- 청구항 1. 약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 나노섬유를 포함하는 전극을 갖는 캐패시터.
- 청구항 2. 제 1 항에 있어서, 나노섬유가 실질적으로 세공을 함유하지 않는 캐패시터.
- 청구항 3. 제 1 항에 있어서, 세공이 표면의 5% 이하를 차지하는 캐패시터.
- 청구항 4. 제 1 항에 있어서, 나노섬유가 작용화된 캐패시터.
- 청구항 5. 제 4 항에 있어서, 나노섬유가 퀴논, 하이드로퀴논, 4급화 방향족 아민, 머캡탄 또는 디설파이드 중에서 선택되는 하나 이상의 작용 그룹으로 작용화된 캐패시터.
- 청구항 6. 제 5 항에 있어서, 작용 그룹이 화학식 1의 사다리꼴 중합체에 함유되거나 화학식 1a 중 하나 이상의 흑연 동족체인 캐패시터.

화학식 1



화학식 1a



상기식에서,

G는 CH 또는 NO이다.

청구항 7. 제 6 항에 있어서, 나노섬유가 실질적으로 일정한 직경을 갖는 실질적으로 원통형이고, 나노섬유 축에 동축의 흑연 층을 지니며, 실질적으로 증착된 탄소를 함유하지 않는 탄소 나노섬유인 캐패시터.

청구항 8. 제 6 항에 있어서, 나노섬유가 열분해된 탄소성 중합체의 얇은 코팅층으로 코팅된 캐패시터.

청구항 9. 제 8 항에 있어서, 코팅층이 페놀-포름알데히드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌 DVB, 셀룰로스 중합체 및 H-수지로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 중합체를 포함하는 캐패시터.

청구항 10. 제 2 항에 있어서, 나노섬유가 경질 다공성 탄소 구조를 형성하기 위해서 상호 끼어들거나 상호 연결된 캐패시터.

청구항 11. 약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 나노섬유를 포함하는 전극.

청구항 12. 제 11 항에 있어서, 나노섬유가 실질적으로 세공을 함유하지 않는 전극.

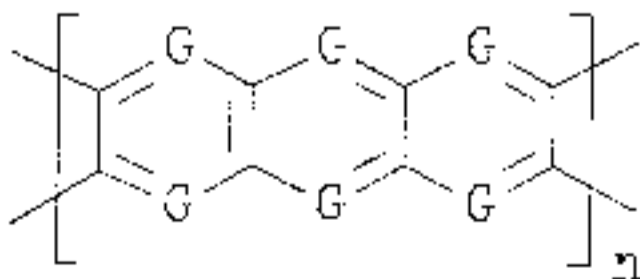
청구항 13. 제 11 항에 있어서, 세공이 표면의 5% 이하를 차지하는 전극.

청구항 14. 제 11 항에 있어서, 나노섬유가 작용화된 전극.

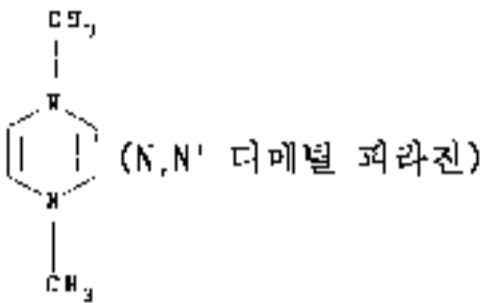
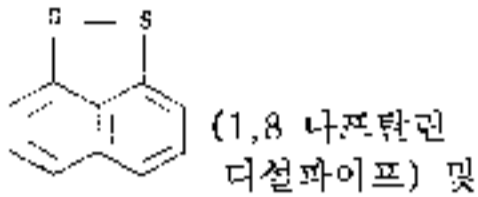
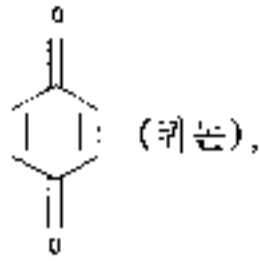
청구항 15. 제 14 항에 있어서, 나노섬유가 퀴논, 하이드로퀴논, 4급화 방향족 아민, 머캅탄 또는 디설파이드 중에서 선택되는 하나 이상의 작용 그룹으로 작용화된 전극.

청구항 16. 제 15 항에 있어서, 작용 그룹이 화학식 1의 사다리꼴 중합체에 함유되거나 화학식 1a 중 하나 이상의 흑연 동족체인 전극.

화학식 1



화학식 1a



상기식에서,

G는 CH 또는 NO이다.

청구항 17. 제 16 항에 있어서, 나노섬유가 실질적으로 일정한 직경을 갖는 실질적으로 원통형이고, 나노섬유 축에 동축의 흑연 층을 지니며, 실질적으로 증착된 탄소를 함유하지 않는 탄소 나노섬유인 전극.

청구항 18. 제 16 항에 있어서, 나노섬유가 열분해된 탄소성 중합체의 얇은 코팅층으로 코팅된 전극.

청구항 19. 제 18 항에 있어서, 코팅층이 페놀-포름알데히드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌 DVB, 셀룰로스 중합체 및 H-수지로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 중합체를 포함하는 전극.

청구항 20. 제 16 항에 있어서, 나노섬유가 경질 다공성 탄소 구조를 형성하기 위해서 상호 끼어들거나 상호 연결된 전극.

청구항 21. 약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 나노섬유를 포함하는 제 1 전극;

약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 나노섬유를 포함하는 제 2 전극; 및

전기적으로 비전도성이고 이온적으로 전도성인 물질을 포함하는, 전극 사이에 배치된 전극 분리를 포함하는 캐패시터.

청구항 22. 제 21 항에 있어서, 나노섬유가 실질적으로 세공을 함유하지 않는 캐패시터.

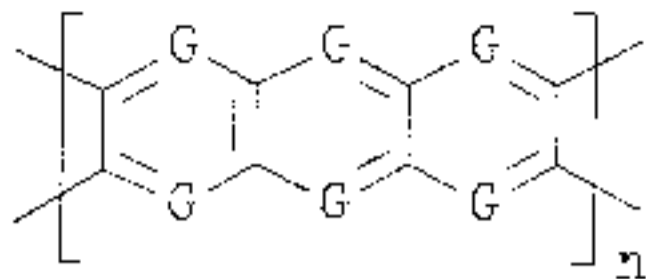
청구항 23. 제 21 항에 있어서, 세공이 표면의 5% 이하를 차지하는 캐패시터.

청구항 24. 제 21 항에 있어서, 전극의 나노섬유가 작용화된 캐패시터.

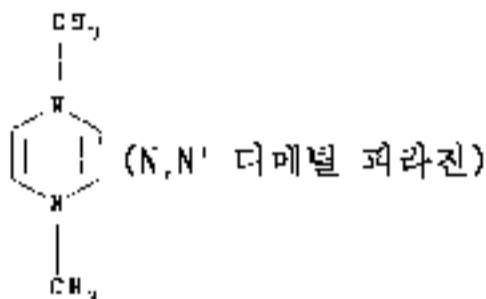
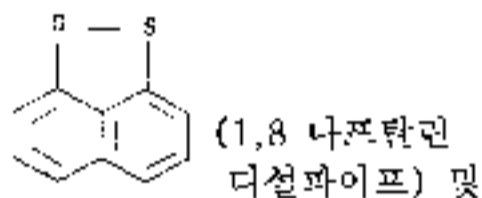
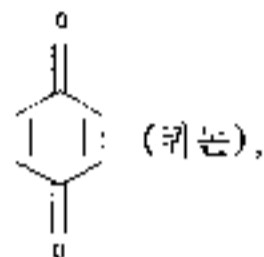
청구항 25. 제 24 항에 있어서, 전극의 나노섬유가 퀴논, 하이드로퀴논, 4급화 방향족 아민, 머캡탄 또는 디설파이드 중에서 선택되는 하나 이상의 작용 그룹으로 작용화된 캐패시터.

청구항 26. 제 25 항에 있어서, 작용 그룹이 화학식 1의 사다리꼴 중합체에 함유되거나 화학식 1a 중 하나 이상의 흑연 동족체인 캐패시터.

화학식 1



화학식 1a



상기식에서,

G는 CH 또는 NO이다.

청구항 27. 제 26 항에 있어서, 제 1 전극의 나노섬유가 제 2 전극의 나노섬유와 동일한 작용 그룹으로 작용화된 캐패시터.

청구항 28. 제 27 항에 있어서, 제 1 및 제 2 전극의 나노섬유가 실질적으로 일정한 직경을 갖는 실질적으로 원통형이고, 나노섬유 축에 동축의 흑연 층을 지니며, 실질적으로 증착된 탄소를 함유하지 않는 탄소 나노섬유인 캐패시터.

청구항 29. 제 27 항에 있어서, 제 1 및 제 2 전극의 나노섬유가 열분해된 탄소성 중합체의 얇은 코팅층으로 코팅된 캐패시터.

청구항 30. 제 29 항에 있어서, 코팅층이 페놀-포름알데히드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌 DVB, 셀룰로스 중합체 및 H-수지로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 중합체를 포함하는 캐패시터.

청구항 31. 제 27 항에 있어서, 제 1 및 제 2 전극의 나노섬유가 경질 다공성 탄소 구조를 형성하기 위해서 상호 끼어들거나 상호 연결된 캐패시터.

청구항 32. 제 27 항에 있어서, 제 2 전극의 나노섬유가 실질적으로 일정한 직경을 갖는 실질적으로 원통형이고, 나노섬유 축에 동축의 흑연 층을 지니며, 실질적으로 증착된 탄소를 함유하지 않는 탄소 나노섬유인 캐패시터.

청구항 33. 제 27 항에 있어서, 제 2 전극의 나노섬유가 열분해된 탄소성 중합체의 얇은 코팅층으로 코팅된 캐패시터.

청구항 34. 제 33 항에 있어서, 코팅층이 페놀-포름알데히드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌 DVB, 셀룰로스 중합체 및 H-수지로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 중합체를 포함하는 캐패시터.

청구항 35. 제 27 항에 있어서, 제 2 전극의 나노섬유가 경질 다공성 탄소 구조를 형성하기 위해서

상호 끼어들거나 상호 연결된 캐패시터.

청구항 36. 제 26 항에 있어서, 제 1 전극의 나노섬유가 제 2 전극의 나노섬유와 상이한 작용 그룹으로 작용화된 캐패시터.

청구항 37. 제 36 항에 있어서, 제 2 전극이 제 1 전극과는 상이한 산화환원 전압을 갖는 캐패시터.

청구항 38. 제 37 항에 있어서, 제 2 전극의 산화환원 전압이 0에 가까운(NHE) 캐패시터.

청구항 39. 제 37 항에 있어서, 제 1 및 제 2 전극의 나노섬유가 실질적으로 일정한 직경을 갖는 실질적으로 원통형이고, 나노섬유 축에 동축의 흑연 층을 지니며, 실질적으로 증착된 탄소를 함유하지 않는 탄소 나노섬유인 캐패시터.

청구항 40. 제 37 항에 있어서, 제 1 및 제 2 전극의 나노섬유가 열분해된 탄소성 중합체의 얇은 코팅층으로 코팅된 캐패시터.

청구항 41. 제 39 항에 있어서, 코팅층이 페놀-포름알데히드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌 DVB, 셀룰로스 중합체 및 H-수지로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 중합체를 포함하는 캐패시터.

청구항 42. 제 37 항에 있어서, 제 1 및 제 2 전극의 나노섬유가 경질 다공성 탄소 구조를 형성하기 위해서 상호 끼어들거나 상호 연결된 캐패시터.

청구항 43. 제 37 항에 있어서, 제 2 전극의 나노섬유가 실질적으로 일정한 직경을 갖는 실질적으로 원통형이고, 나노섬유 축에 동축의 흑연 층을 지니며, 실질적으로 증착된 탄소를 함유하지 않는 탄소 나노섬유인 캐패시터.

청구항 44. 제 37 항에 있어서, 제 2 전극의 나노섬유가 열분해된 탄소성 중합체의 얇은 코팅층으로 코팅된 캐패시터.

청구항 45. 제 44 항에 있어서, 코팅층이 페놀-포름알데히드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌 DVB, 셀룰로스 중합체 및 H-수지로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 중합체를 포함하는 캐패시터.

청구항 46. 제 37 항에 있어서, 제 2 전극의 나노섬유가 경질 다공성 탄소 구조를 형성하기 위해서 상호 끼어들거나 상호 연결된 캐패시터.

청구항 47. 각각의 전지가 약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 나노섬유를 포함하는 제 1 전극;

약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 나노섬유를 포함하는 제 2 전극; 및

전기적으로 비전도성이고 이온적으로 전도성인 물질을 포함하는, 전극 사이에 배치된 전극 분리기를 포함하는 다수의 전지를 포함하는 캐패시터.

청구항 48. 제 47 항에 있어서, 나노섬유가 실질적으로 세공을 함유하지 않는 캐패시터.

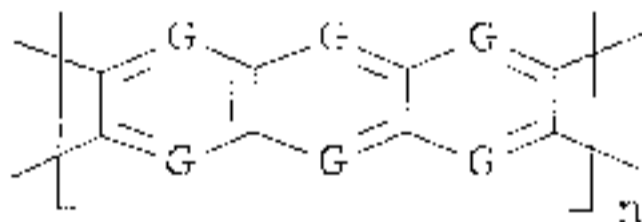
청구항 49. 제 47 항에 있어서, 세공이 표면의 5% 이하를 차지하는 캐패시터.

청구항 50. 제 47 항에 있어서, 나노섬유가 작용화된 캐패시터.

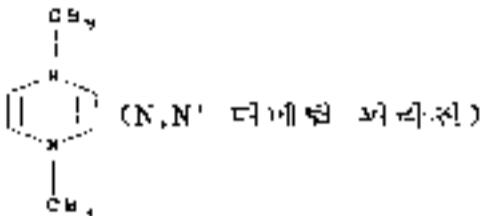
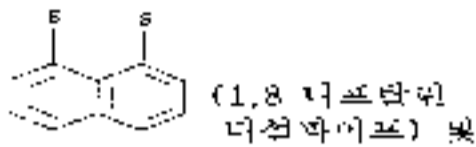
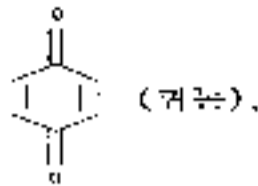
청구항 51. 제 50 항에 있어서, 나노섬유가 퀴논, 하이드로퀴논, 4급화 방향족 아민, 머캅탄 또는 디설파이드 중에서 선택되는 하나 이상의 작용 그룹으로 작용화된 캐패시터.

청구항 52. 제 51 항에 있어서, 작용 그룹이 화학식 1의 사다리꼴 중합체에 함유되거나 화학식 1a 중 하나 이상의 흑연 동족체인 캐패시터.

화학식 1



화학식 1a



상기식에서,

G는 CH 또는 NO이다.

청구항 53. 제 52 항에 있어서, 다수 전지의 제 1 전극의 나노섬유가 다수 전지의 제 2 전극의 나노섬유와 동일한 작용 그룹으로 작용화된 캐패시터.

청구항 54. 제 53 항에 있어서, 다수 전지의 제 1 및 제 2 전극의 나노섬유가 실질적으로 일정한 직경을 갖는 실질적으로 원통형이고, 나노섬유 축에 동축의 흑연 층을 지니며, 실질적으로 증착된 탄소를 함유하지 않는 탄소 나노섬유인 캐패시터.

청구항 55. 제 53 항에 있어서, 다수 전지의 제 1 및 제 2 전극의 나노섬유가 열분해된 탄소성 중합체의 얇은 코팅층으로 코팅된 캐패시터.

청구항 56. 제 55 항에 있어서, 코팅층이 페놀-포름알데히드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌 DVB, 셀룰로스 중합체 및 H-수지로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 중합체를 포함하는 캐패시터.

청구항 57. 제 53 항에 있어서, 다수 전지의 제 1 및 제 2 전극의 나노섬유가 경질 다공성 탄소 구조를 형성하기 위해서 상호 끼어들거나 상호 연결된 캐패시터.

청구항 58. 제 53 항에 있어서, 다수 전지의 제 2 전극의 나노섬유가 실질적으로 일정한 직경을 갖는 실질적으로 원통형이고, 나노섬유 축에 동축의 흑연 층을 지니며, 실질적으로 증착된 탄소를 함유하지 않는 탄소 나노섬유인 캐패시터.

청구항 59. 제 53 항에 있어서, 다수 전지의 제 2 전극의 나노섬유가 열분해된 탄소성 중합체의 얇은 코팅층으로 코팅된 캐패시터.

청구항 60. 제 59 항에 있어서, 코팅층이 페놀-포름알데히드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌 DVB, 셀룰로스 중합체 및 H-수지로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 중합체를 포함하는 캐패시터.

청구항 61. 제 53 항에 있어서, 제 2 전극의 나노섬유가 경질 다공성 탄소 구조를 형성하기 위해서 상호 끼어들거나 상호 연결된 캐패시터.

청구항 62. 제 52 항에 있어서, 다수 전지의 제 1 전극의 나노섬유가 다수 전지의 제 2 전극의 나노섬유와 상이한 작용 그룹으로 작용화된 캐패시터.

청구항 63. 제 62 항에 있어서, 제 2 전극이 제 1 전극과는 상이한 산화환원 전압을 갖는 캐패시터.

청구항 64. 제 63 항에 있어서, 제 2 전극의 산화환원 전압이 0에 가까운(NHE) 캐패시터.

청구항 65. 제 63 항에 있어서, 다수 전지의 제 1 및 제 2 전극의 나노섬유가 실질적으로 일정한 직경을 갖는 실질적으로 원통형이고, 나노섬유 축에 동축의 흑연 층을 지니며, 실질적으로 증착된 탄소를 함유하지 않는 탄소 나노섬유인 캐패시터.

청구항 66. 제 63 항에 있어서, 다수 전지의 제 1 및 제 2 전극의 나노섬유가 열분해된 탄소성 중합체의 얇은 코팅층으로 코팅된 캐패시터.

청구항 67. 제 66 항에 있어서, 코팅층이 페놀-포름알데히드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌 DVB, 셀룰로스 중합체 및 H-수지로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 중합체를 포함하는 캐패시터.

청구항 68. 제 63 항에 있어서, 다수 전지의 제 1 및 제 2 전극의 나노섬유가 경질 다공성 탄소 구조를 형성하기 위해서 상호 끼어들거나 상호 연결된 캐패시터.

청구항 69. 제 63 항에 있어서, 다수 전지의 제 2 전극의 나노섬유가 실질적으로 일정한 직경을 갖는 실질적으로 원통형이고, 나노섬유 축에 동축의 흑연 층을 지니며, 실질적으로 증착된 탄소를 함유하지

얇은 탄소 나노섬유인 캐패시터.

청구항 70. 제 63 항에 있어서, 다수 전지의 제 2 전극의 나노섬유가 열분해된 탄소성 중합체의 얇은 코팅층으로 코팅된 캐패시터.

청구항 71. 제 70 항에 있어서, 코팅층이 페놀-포름알데히드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌 DVB, 셀룰로스 중합체 및 H-수지로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 중합체를 포함하는 캐패시터.

청구항 72. 제 63 항에 있어서, 다수 전지의 제 2 전극의 나노섬유가 경질 다공성 탄소 구조를 형성하기 위해서 상호 끼어들거나 상호 연결된 캐패시터.

청구항 73. 약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 나노섬유 전극의 두 층과 전기적으로 비전도성이고 이온적으로 전도성인 물질을 포함하는 전극 분리기의 적어도 두 층을 포함하는 감긴 롤 정전용량.

청구항 74. 제 73 항에 있어서, 나노섬유의 두층이 실질적으로 세공을 함유하지 않는 캐패시터.

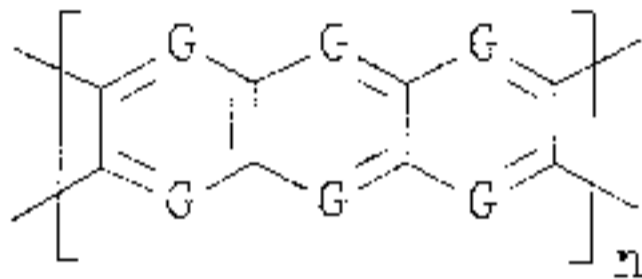
청구항 75. 제 73 항에 있어서, 세공이 표면의 5% 이하를 차지하는 캐패시터.

청구항 76. 제 73 항에 있어서, 나노섬유 전극이 작용화된 캐패시터.

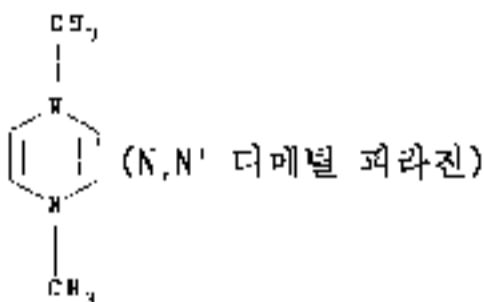
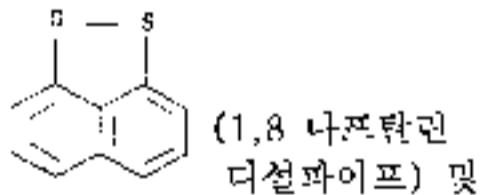
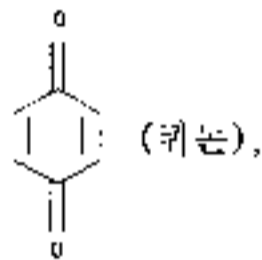
청구항 77. 제 76 항에 있어서, 나노섬유 전극이 퀴논, 하이드로퀴논, 4급화 방향족 아민, 머캡탄 또는 디설파이드 중에서 선택되는 하나 이상의 작용 그룹으로 작용화된 캐패시터.

청구항 78. 제 77 항에 있어서, 작용 그룹이 화학식 1의 사다리꼴 중합체에 함유되거나 화학식 1a 중 하나 이상의 흑연 동족체인 캐패시터.

화학식 1



화학식 1a



상기식에서,

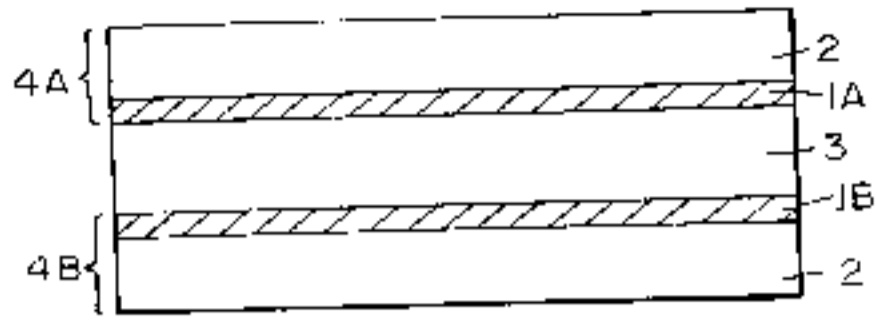
G는 CH 또는 NO이다.

청구항 79. 제 78 항에 있어서, 나노섬유 전극의 제 1 층이 나노섬유 전극의 제 2 층과 동일한 작용 그룹으로 작용화된 캐패시터.

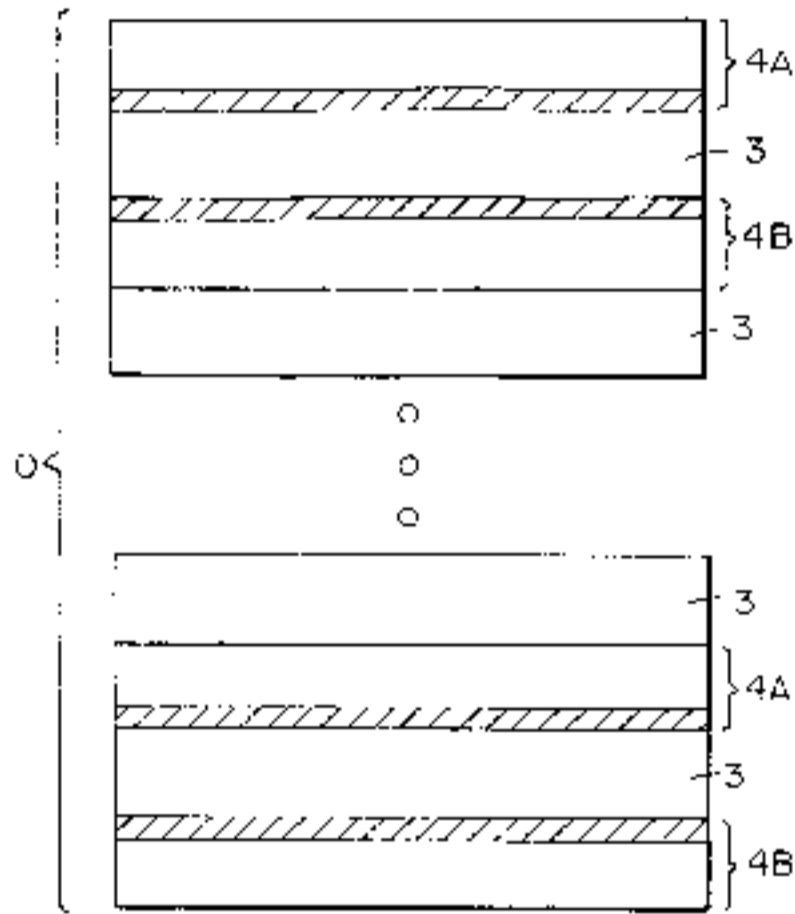
- 청구항 80.** 제 79 항에 있어서, 나노섬유 전극의 제 1 및 제 2 층이 실질적으로 일정한 직경을 갖는 실질적으로 원통형이고, 나노섬유 축에 동축의 흑연 층을 지니며, 실질적으로 증착된 탄소를 함유하지 않는 탄소 나노섬유인 캐패시터.
- 청구항 81.** 제 79 항에 있어서, 나노섬유 전극의 제 1 및 제 2 층이 열분해된 탄소성 중합체의 얇은 코팅층으로 코팅된 캐패시터.
- 청구항 82.** 제 81 항에 있어서, 코팅층이 페놀-포름알데히드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌 DVB, 셀룰로스 중합체 및 H-수지로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 중합체를 포함하는 캐패시터.
- 청구항 83.** 제 79 항에 있어서, 나노섬유 전극의 제 1 및 제 2 층이 경질 다공성 탄소 구조를 형성하기 위해서 상호 끼어들거나 상호 연결된 캐패시터.
- 청구항 84.** 제 79 항에 있어서, 나노섬유 전극의 제 2 층이 실질적으로 일정한 직경을 갖는 실질적으로 원통형이고, 나노섬유 축에 동축의 흑연 층을 지니며, 실질적으로 증착된 탄소를 함유하지 않는 탄소 나노섬유인 캐패시터.
- 청구항 85.** 제 79 항에 있어서, 나노섬유 전극의 제 2 층이 열분해된 탄소성 중합체의 얇은 코팅층으로 코팅된 캐패시터.
- 청구항 86.** 제 85 항에 있어서, 코팅층이 페놀-포름알데히드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌 DVB, 셀룰로스 중합체 및 H-수지로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 중합체를 포함하는 캐패시터.
- 청구항 87.** 제 79 항에 있어서, 나노섬유 전극의 제 2 층이 경질 다공성 탄소 구조를 형성하기 위해서 상호 끼어들거나 상호 연결된 캐패시터.
- 청구항 88.** 제 78 항에 있어서, 나노섬유 전극의 제 1 층이 다수 전지의 나노섬유 전극의 제 2 층과 상이한 작용 그룹으로 작용화된 캐패시터.
- 청구항 89.** 제 88 항에 있어서, 나노섬유 전극의 제 2 층이 나노섬유 전극의 제 1 층과 상이한 산화환원 전압을 갖는 캐패시터.
- 청구항 90.** 제 88 항에 있어서, 나노섬유 전극의 제 2 층의 산화환원 전압이 0에 가까운(NHE) 캐패시터.
- 청구항 91.** 제 89 항에 있어서, 나노섬유 전극의 제 1 및 제 2 층이 실질적으로 일정한 직경을 갖는 실질적으로 원통형이고, 나노섬유 축에 동축의 흑연 층을 지니며, 실질적으로 증착된 탄소를 함유하지 않는 탄소 나노섬유인 캐패시터.
- 청구항 92.** 제 89 항에 있어서, 나노섬유 전극의 제 1 및 제 2 층이 열분해된 탄소성 중합체의 얇은 코팅층으로 코팅된 캐패시터.
- 청구항 93.** 제 92 항에 있어서, 코팅층이 페놀-포름알데히드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌 DVB, 셀룰로스 중합체 및 H-수지로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 중합체를 포함하는 캐패시터.
- 청구항 94.** 제 89 항에 있어서, 나노섬유 전극의 제 1 및 제 2 층이 경질 다공성 탄소 구조를 형성하기 위해서 상호 끼어들거나 상호 연결된 캐패시터.
- 청구항 95.** 제 89 항에 있어서, 나노섬유 전극의 제 2 층이 실질적으로 일정한 직경을 갖는 실질적으로 원통형이고, 나노섬유 축에 동축의 흑연 층을 지니며, 실질적으로 증착된 탄소를 함유하지 않는 탄소 나노섬유인 캐패시터.
- 청구항 96.** 제 89 항에 있어서, 나노섬유 전극의 제 2 층이 열분해된 탄소성 중합체의 얇은 코팅층으로 코팅된 캐패시터.
- 청구항 97.** 제 96 항에 있어서, 코팅층이 페놀-포름알데히드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌 DVB, 셀룰로스 중합체 및 H-수지로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 중합체를 포함하는 캐패시터.
- 청구항 98.** 제 89 항에 있어서, 나노섬유 전극의 제 2 층이 경질 다공성 탄소 구조를 형성하기 위해서 상호 끼어들거나 상호 연결된 캐패시터.
- 청구항 99.** 약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 제 1 전극;
- 제 1 전극과는 상이한 산화환원 전위를 갖는, 약 100 m²/gm 이상의 표면적을 갖는 제 2 전극; 및
- 전기적으로 비전도성이고 이온적으로 전도성인 물질을 포함하는, 전극 사이에 배치된 전극 분리를 포함하고 산화환원 반응이 제 1 및 제 2 전극의 표면에서만 발생하는 캐패시터.

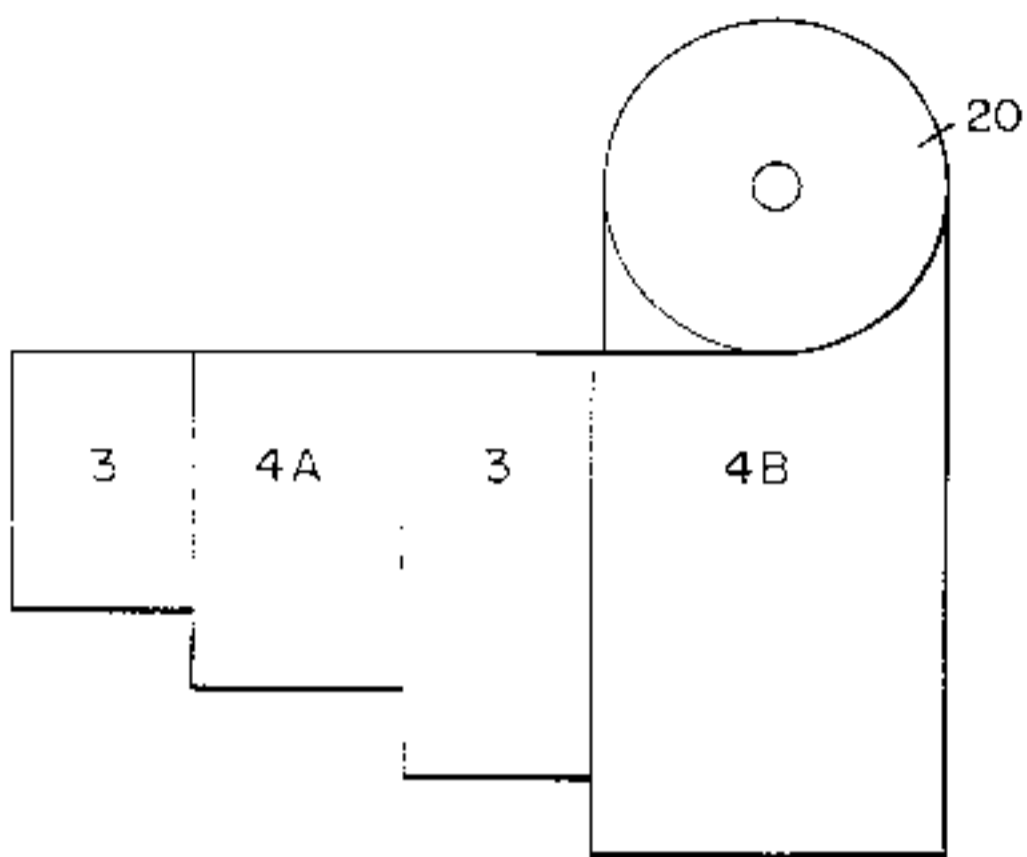
도면

도면1

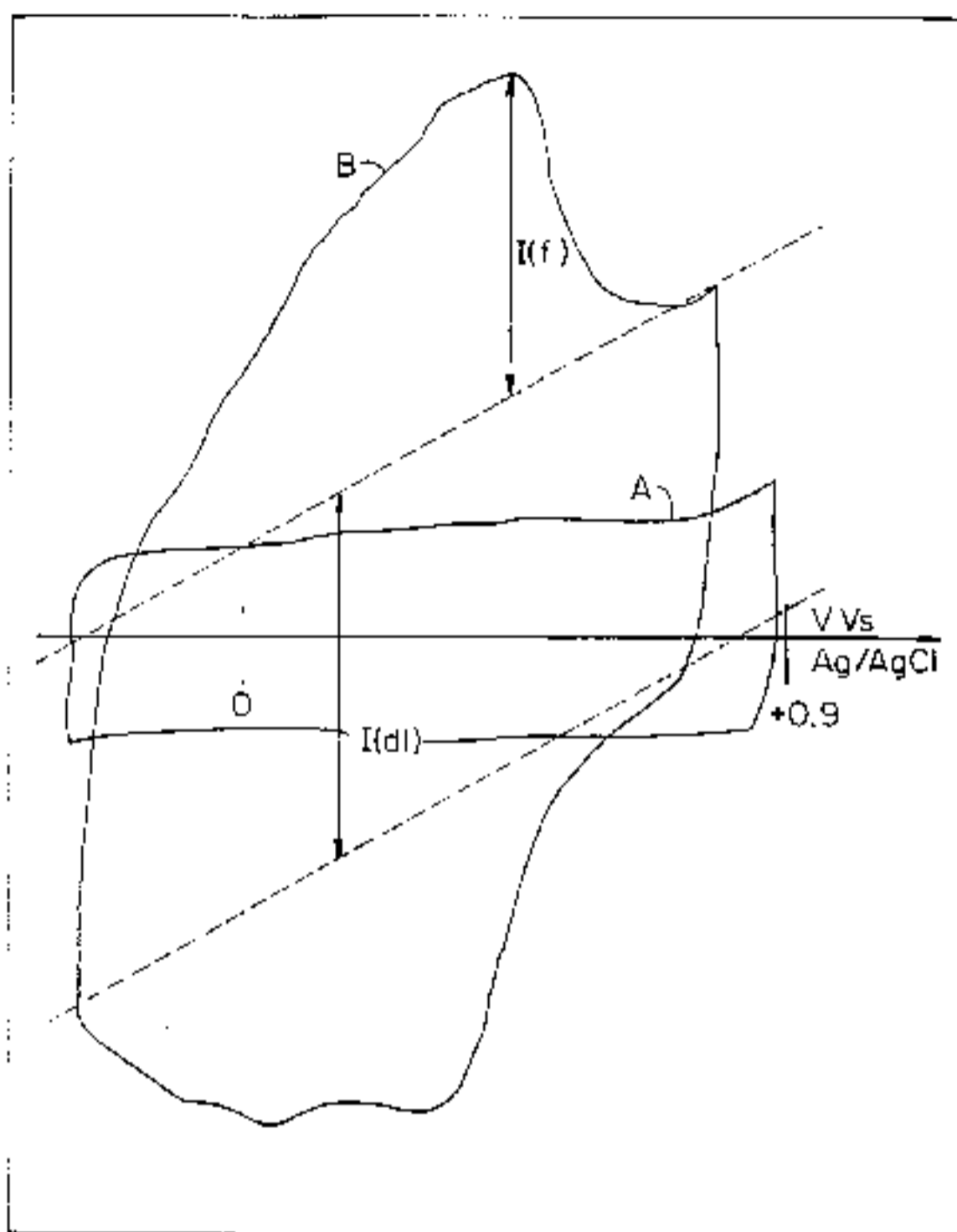


도면2





도 214



도 215

