



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0046466
 (43) 공개일자 2014년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/34 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7004004
 (22) 출원일자(국제) 2012년06월25일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2014년02월17일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/043923
 (87) 국제공개번호 WO 2013/012521
 국제공개일자 2013년01월24일
 (30) 우선권주장
 13/185,842 2011년07월19일 미국(US)

(71) 출원인
코닝 인코포레이티드
 미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자
 (72) 발명자
가드카레, 키쇼르 피
 미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 웨스턴 레인 120
허스테드, 앤드류 플라이츠
 미국, 뉴욕 14894, 웰스버그, 버윅 터파이크 181
리우, 지아
 미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 필드스톤 레인 3441
 (74) 대리인
청운특허법인

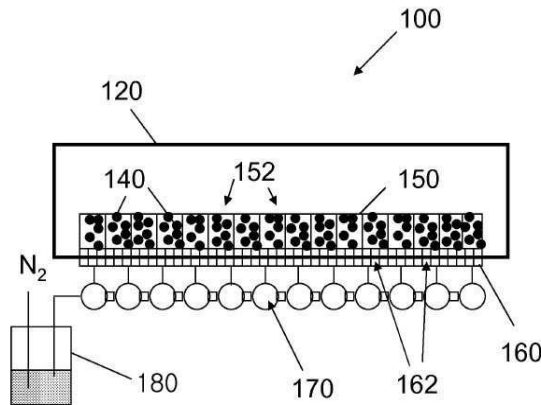
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **울트라캐패시터용 스팀 활성화 비-리그노셀룰로오스계 탄소**

(57) 요약

활성 탄소 물질의 제조방법은 탄소 물질을 형성하기 위해 비-리그노셀룰로오스 탄소 전구체를 가열시키는 단계 및 활성화 탄소 물질을 형성하기 위해 스팀으로 상기 탄소 물질을 반응시키는 단계를 포함한다. 상기 활성화 탄소 물질은 고에너지 밀도 장치에 사용하기 위한 개선된 탄소-계 전극을 형성하는데 적합하다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

탄소 물질을 형성하기에 효과적인 탄화온도에서 비-리그노셀룰로오스 탄소 전구체를 가열시키는 단계, 및
활성 탄소 물질을 형성하기에 효과적인 활성 온도에서 스팀으로 상기 탄소 물질을 반응시키는 단계를 포함하는
활성 탄소 물질의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 비-리그노셀룰로오스 탄소 전구체는 밀가루, 호두 가루, 옥수수 가루, 옥수수 전분, 옥수수 밀, 쌀가루,
감자 가루, 비트, 기장, 콩, 보리 및 면으로 이루어진 군으로부터 선택되는 활성 탄소 물질의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 탄화 온도는 약 600℃ 내지 800℃의 범위인 활성 탄소 물질의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 가열단계는 불화성 분위기에서 수행되는 활성 탄소 물질의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 가열단계는 질소 분위기 에서 수행되는 활성 탄소 물질의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 활성 온도는 약 700℃ 내지 1000℃의 범위인 활성 탄소 물질의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 탄소 물질은 약 0.5 내지 5 시간 범위의 시간동안 스팀으로 반응되는 활성 탄소 물질의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 활성 탄소 물질은:

≤ 0.3 cm³/g의 조합 기공 부피를 제공하는, ≤ 1 nm 크기를 갖는 기공;

≤ 0.05 cm³/g의 조합 기공 부피를 제공하는, > 1 nm 내지 ≤ 2 nm의 크기를 갖는 기공; 및

< 0.15 cm³/g의 조합 기공 부피의 > 2 nm의 크기를 갖는 어떤 기공을 포함하는 활성 탄소 물질의 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 활성 탄소 물질은:

$\leq 0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 조합 기공 부피를 제공하는, $\leq 1 \text{ nm}$ 크기를 갖는 기공; 및

$\leq 0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 조합 기공 부피를 제공하는, $> 1 \text{ nm}$ 내지 $\leq 2 \text{ nm}$ 의 크기를 갖는 기공을 포함하는 활성 탄소 물질의 제조방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 스팀으로 반응시키는 단계는 허니컴 기관의 하나 이상의 채널로 상기 탄소 물질을 혼입시키는 단계 및 상기 탄소-함유 채널 아래로 스팀을 흐르게 하는 단계를 포함하는 활성 탄소 물질의 제조방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 방법은 산성 용액에서 상기 활성 탄소 물질을 세척하는 단계를 더욱 포함하는 활성 탄소 물질의 제조방법.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 방법은 불활성 또는 환원 분위기에서 상기 활성 탄소 물질을 가열시키는 단계를 더욱 포함하는 활성 탄소 물질의 제조방법.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 방법은 스팀으로 상기 탄소 물질을 반응시키기 전에 상기 탄소 물질을 분쇄하는 단계를 더욱 포함하는 활성 탄소 물질의 제조방법.

청구항 14

청구항 1의 방법에 따라 제조된 활성 탄소 물질.

청구항 15

탄소 물질을 형성하기에 효과적인 온도에서 비-리그노셀룰로오스 탄소 전구체를 가열시키는 단계;

활성 탄소 물질을 형성하기 위해 스팀으로 상기 탄소 물질을 반응시키는 단계; 및

상기 활성 탄소 물질로부터 탄소-계 전극을 형성시키는 단계를 포함하는 탄소-계 전극의 제조방법.

청구항 16

청구항 15에 있어서,

상기 활성 탄소 물질은 상기 탄소-계 전극을 형성하기 전에 분말을 형성하기 위해 건조되는 탄소-계 전극의 제조방법.

청구항 17

청구항 15에 있어서,

상기 탄소-계 전극을 형성시키는 단계는 상기 활성 탄소 물질을 카본 블랙 및 PTFE 중 적어도 하나와 혼합시키는 단계를 포함하는 탄소-계 전극의 제조방법.

청구항 18

청구항 15에 있어서,

상기 방법은 상기 탄소-계 전극을 고에너지 밀도 장치로 혼입시키는 단계를 포함하는 탄소-계 전극의 제조방법.

청구항 19

청구항 18 있어서,

상기 고에너지 밀도 장치는 울트라캐패시터인 탄소-계 전극의 제조방법.

청구항 20

청구항 19에 있어서,

상기 울트라캐패시터는 젤리 롤 디자인, 프리즘 디자인, 및 허니컴 디자인으로 이루어진 군으로부터 선택된 디자인을 갖는 탄소-계 전극의 제조방법.

청구항 21

청구항 14의 방법에 따라 만들어진 탄소-계 전극을 포함하는 고출력 밀도 에너지 저장 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 출원은 2011년 7월 19일자에 출원된 미국 특허출원 제13/185,842호의 우선권을 주장하며, 상기 출원들의 전체적인 내용은 참조로서 본 발명에 모두 포함된다.

[0002] 본 발명은 탄소-계 전극, 좀더 구체적으로는 스팀-활성 탄소 및 이러한 전극을 만드는데 사용하기 위한 스팀-활성 탄소를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 탄소-계 전극을 포함하는 고출력 밀도 에너지 저장 장치 (high power density energy storage device)에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 이중-층 캐패시터로 또한 알려진, 울트라캐패시터 (ultracapacitor)는, 정전기학적으로 (electrostatically) 에너지를 저장하기 위해 전해액 (electrolytic solution)을 극성을 띠게 한다. 비록 이것이 전기화학 장치일 지라도, 에너지 저장 메커니즘에 통상적으로 포함된 화학 반응은 없다. 상기 메커니즘은 가역적이고, 여러번 충전 및 방전될 수 있는 울트라캐패시터를 허용한다.

[0004] 울트라캐패시터는 통상적으로 다공성 유전체 분리막 (dielectric separator)에 의해 서로 전기적 접촉으로부터 격리된 두 개의 다공성 전극을 포함한다. 상기 분리막 및 전극은, 전지의 방전으로부터 전류 (electric current)를 방지하는 동안 상기 전극들 사이에 흐르는 이온 전류 (ionic current)를 허용하는, 전해액으로 함침된다. 각 전극은 통상적으로 집전체 (current collector)와 전기적으로 접촉한다. 전기-전도성 물질 (예를 들어, 알루미늄)의 시트 또는 플레이트를 포함할 수 있는, 상기 집전체는 다공성 전극 물질에 대한 물리적 지지체를 제공하는 동안 옴 손실 (ohmic losses)을 감소시킬 수 있다.

[0005] 개별의 울트라캐패시터 전지 내, 및 인가된 전기 전위의 영향 하에서, 이온 전류는 상기 전해질에서 양극으로 음이온 및 음극으로 양이온의 인력에 기인하여 흐른다. 이온성 전하 (Ionic charge)는 고체-액체 계면에서 전하 층을 생성하기 위해 각각의 전극 표면에 축적될 수 있다. 상기 축적된 전하는 전극 전위를 발생시키기 위해 고체 전극에서 대립 전하 (opposite charges)에 의해 각각 계면에 유지된다. 일반적으로, 상기 전위는 상기 전극에 또는 전극 상에 저장된 전하된 종 (species) (이온 및 라디칼)의 양의 선형 함수로 증가한다.

[0006] 상기 전지의 방전 동안, 상기 전극을 가로지르는 전위는 음이온이 상기 양극의 표면으로부터 방출되고, 양이온이 상기 음극의 표면으로부터 방출됨에 따라 이온성 전류의 흐름을 일으킨다. 동시에, 전자 전류 (electronic current)는 상기 집전체들 사이에 위치한 외부 회로를 통해 흐를 수 있다. 상기 외부 회로는 전자 장치를 출력하는데 사용될 수 있다.

[0007] 상기 전해질은 이온 전도도의 촉진제 (promoter)로서, 이온의 소스로서 제공되며, 상기 탄소에 대한 결합제 (binder)로서 제공될 수 있다. 상기 전해질은 적절한 용매에 용해된 염을 통상적으로 포함한다. 적절한 전해질 염은 공동 소유의 미국 특허출원 제13/011,066호에 개시된 것과 같은 4차 암모늄염을 포함하고, 이의 전체적인 내용은 참조로서 본 발명에 포함된다. 4차 암모늄염의 예로는 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트 ((Et)₄NBF₄)이다. 용매의 예로는 아세토니트릴이다.

[0008] 울트라캐패시터와 같은 에너지 저장 장치는 이산 전력 펄스 (discrete power pulse)가 요구되는 것과 같은, 다양한 적용에서 사용될 수 있다. 적용들의 예로는 휴대폰에서 하이브리드 자동차까지의 범위이다. 울트라캐패시터의 중요한 특성은 이것이 제공될 수 있는 에너지 밀도이다. 상기 장치의 에너지 밀도가 탄소-계 전극의 특성에 의해 크게 결정된다는 것은 입증되었다.

[0009] 고에너지 밀도 장치로 혼입하기에 적절한 탄소-계 전극은 알려져 있다. 예를 들어, 이러한 전극의 기초를 형성하는, 고성능 탄소 물질은 합성 폐놀 수지 전구체의 화학적 활성을 통해 만들어질 수 있다. 그러나, 화학 활성제 (chemical activating agent) 및 합성 수지 모두의 상대적으로 높은 비용 때문에, 이러한 활성 탄소 물질 및 최종 탄소-계 전극의 비용은 높을 수 있다. 더군다나, 화학 활성제는 상기 최종 활성 탄소에 원하지 않는 불순물을 제공할 수 있다. 따라서, 고에너지 밀도 장치를 가능하게 하는 탄소-계 전극을 형성하는데 사용될 수 있는, 활성 탄소 물질을 제조하기 위한 좀더 경제적 공정을 제공하는 것이 유리하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 하나의 구현 예에 따르면, 울트라캐패시터 및 다른 고출력 밀도 에너지 저장 장치에 사용하기 위한 탄소-계 전극으로 혼입을 위해 적절한 활성 탄소 물질은 천연 비-리그노셀룰로오스 물질로부터 스팀 활성을 통해 유도된다. 상기 활성 탄소 물질용 전구체로서 비-리그노셀룰로오스 물질을 사용하여, 경제적으로 실행가능하고, 고출력의, 고에너지 밀도 장치는 형성될 수 있다. 화학적-활성 탄소 물질과 비교하여, 본 발명에서 기재된 스팀-활성 탄소는 비용적으로 50% 이상의 감소를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 활성 탄소는 탄소 물질을 형성하기에 효과적인 탄화 온도에서 비-리그노셀룰로오스 탄소 전구체를 가열, 및 활성 탄소를 형성하기에 효과적인 활성 온도에서 스팀으로 탄소 물질을 반응시켜 제조될 수 있다.

[0012] 본 발명의 부가적인 특색 및 장점은 하기 상세한 설명에서 설명될 것이며, 일부는 상세한 설명 다음의 청구항뿐만 아니라 첨부된 도면을 포함하는, 본 발명에 기재된 발명을 실행하여 설명 또는 인지된 것으로부터 기술분야의 당업자에게 쉽게 명백해질 것이다.

[0013] 진술된 일반적 설명 및 하기의 상세한 설명 모두는 본 발명의 구현 예를 제공하고, 청구된 바와 같이 본 발명의 본질 및 특징을 이해하기 위한 개요 또는 틀거리를 제공하려는 의도로 이해될 것이다. 첨부된 도면은 본 발명의 추가적인 이해를 제공하기 위해 포함되고, 본 명세서의 일부로서 구성되고 포함된다. 도면은 본 발명의 다양한 구현 예를 예시하고, 상세한 설명과 함께 본 발명의 원리 및 작동을 설명하기 위해 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 스팀-활성 탄소를 형성하기 위한 대표적인 장치이고;
- 도 2는 하나의 구현 예에 따른 활성 탄소 물질의 기공 크기 분포 히스토그램 (histogram)이며;
- 도 3은 또 다른 구현 예에 따른 활성 탄소 물질의 기공 크기 분포 히스토그램이고;
- 도 4는 또 다른 구현 예에 따른 활성 탄소 물질의 기공 크기 분포 히스토그램이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 활성 탄소 물질을 제조하기 위한 방법은 탄소 물질을 형성하기에 효과적인 탄화온도에서 비-리그노셀룰로오스 탄소 전구체를 가열시키는 단계, 및 활성 탄소 물질을 형성하기에 효과적인 활성 온도에서 스팀으로 탄소 물질을 반응시키는 단계를 포함한다.
- [0016] 본 발명의 방법에 따라 형성된 활성 탄소 물질은 고에너지 밀도 장치에 사용하기 위한 탄소-계 전극을 형성하는데 적합하다. 유리하게, 본 발명의 탄소-계 전극을 사용하여 만들어진 울트라캐패시터는 상업적으로 이용가능한 탄소로부터 유래된 전극을 사용하여 만들어진 울트라캐패시터의 에너지 밀도의 두 배 이상의 에너지 밀도를 나타낼 수 있다.
- [0017] 상기 탄소 전구체는 천연 비-리그노셀룰로오스 물질이다. 본 발명에 정의된 바와 같은, 셀룰로오스 및 리그닌 모두를 함유하는 물질 (substances)은 리그노셀룰로오스이고, 예를 들어, 리그닌과 밀접하게 연관된 셀룰로오스를 갖는 식물의 목질 세포벽의 필수적 부분을 구성하는 몇몇의 유사-관련 물질 (substances)을 포함할 수 있다. 본 발명에 사용된 비-리그노셀룰로오스 탄소 전구체는 리그닌 및 셀룰로오스 중 적어도 하나가 실질적으로 없다. 실질적으로 없다는 것은 상기 리그닌 및 셀룰로오스 중 적어도 하나가 상기 탄소 전구체의 조성물의 약 0.5, 1 또는 2 중량%를 포함한다는 것을 의미한다.
- [0018] 하나의 구현 예에 있어서, 상기 천연 비-리그노셀룰로오스 탄소 전구체는 셀룰로오스를 함유하고, 리그닌이 실질적으로 없다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 천연 비-리그노셀룰로오스 탄소 전구체는 리그닌은 함유하지만 실질적으로 셀룰로오스가 없다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 천연 비-리그노셀룰로오스 탄소 전구체는 리그닌 및 셀룰로스 모두가 실질적으로 없다. 상기 천연, 비-리그노셀룰로오스 탄소 전구체는 합성 수지와 같은 합성 물질이 아니다. 본 발명에서 사용된 바와 같은, 별도로 한정하지 않는 한, "비-리그노셀룰로오스 탄소 전구체"는 적어도 하나의 비-리그노셀룰로오스 탄소 전구체를 의미한다.
- [0019] 목재에 대한 라틴 말인, 리그닌은 식물에 강성 (rigidity)을 부여하는 화합물이다. 리그닌은 비정질 (amorphous) 구조 및 고분자량을 갖는 삼차원 중합체이다. 식물 섬유에서 세 가지 주요 구성분 중에서, 리그닌은 물에 대한 최소 친화력을 갖는다. 부가적으로, 리그닌은 열가소성 (thermoplastic)이다 (즉, 리그닌은 상대적으로 낮은 온도에서 연화되기 시작하고, 온도의 증가로, 쉽게 유동할 것이다).
- [0020] 셀룰로오스는 식물 섬유의 기본 구조 성분이다. 셀룰로오스 분자는, 예를 들어, 장쇄에서 서로 연결되고, 그 다음, 미세섬유 (microfibrils)로 불리는 다발 (bundle)로 서로 연결되는, 글루코스 유닛을 포함할 수 있다. 헤미셀룰로오스 (Hemicelluloses)는 또한 식물 섬유에서 발견된다. 헤미셀룰로오스는 통상적으로 상대적으로 짧은, 분쇄에서 서로 결합된 다당류 (polysaccharides)이다. 일반적으로 친수성 (hydrophilic)인, 헤미셀룰로오스는 매트릭스에서 셀룰로오스를 삽입하는, 일반적으로 셀룰로오스 미세 섬유와 밀접하게 연관된다.
- [0021] 농업으로부터 통상적 리그노셀룰로오스 섬유는, 예를 들어, 짚, 대마, 아마, 사이살 삼, 및 황마로 발견된다. 한편, 비-리그노셀룰로오스 섬유는 리그닌 및/또는 셀룰로오스가 실질적으로 없다.
- [0022] 천연, 비-리그노셀룰로오스 탄소 전구체는 밀가루, 호두 가루, 옥수수 가루, 옥수수 전분, 옥수수 밀, 쌀가루, 및 감자 가루와 같은 식용 곡물로부터 유래될 수 있다. 다른 천연, 비-리그노셀룰로오스 탄소 전구체는 비트, 기장, 콩, 보리 및 면을 포함한다. 상기 비-리그노셀룰로오스 물질은 유전자 조작되거나 또는 조작되지 않은 곡물 또는 식물로부터 유래될 수 있다.
- [0023] 대표적인 비-리그노셀룰로오스 탄소 전구체는 밀가루이다. 밀가루는, 밀 식물의 씨앗인, 밀 커널 (wheat kernels)을 분쇄하여 유래된다. 밀 커널은 세계의 주요 부분을 갖는다: 배유 (endosperm), 배아 (germ), 및 미강 (bran). 통밀 가루는 상기 커널의 세 가지 부분 모두를 함유하고, 흰 가루는 단지 배유로부터 분쇄된다.
- [0024] 조성적으로, 비록 부가적인 성분이 자연적으로 존재할지라도, 흰 가루는 대부분 전분을 함유한다. 팔호로 제공된 대략의 퍼센트를 갖는, 흰 가루에서 주성분은, 전분 (68-76%), 단백질 (6-18%), 수분 (11-14%), 검 (2-3%), 지질 (1-1.5%), 애쉬 (ash) (<0.5%) 및 당 (< 0.5%)이다.
- [0025] 전분은 대부분 흰 가루로 구성된다. 전분이 "낮은" 것으로 고려된, 빵가루라 할지라도, 조합된 다른 성분 모두보다 더 많은 전분을 함유한다. 전분은 통상적으로 작은 입자 또는 과립인 가루로 존재한다. 단백질의 덩어리 (Chunks)는 전분 과립을 함께 결합시키고, 배유 내에 위치하여 이들을 유지한다. 글루텐-형성 단백질인, 글루테닌 (Glutenin) 및 글리아딘 (gliadin)은 통상적으로 상기 배유에서 단백질의 약 80퍼센트를 구성한다. 흰 가루에서 다른 단백질은 아밀라제, 프로테아제, 및 리파아제와 같은, 효소를 포함한다. 전분 외 가루에서 다른 탄수화물은 검, 특히 펜토산 검 (Pentosan gums)을 포함한다. 펜토산 검은 수용성 식이 섬유의 공급원이다.

지질은 오일 및 유화제를 포함하고, 애쉬는, 철, 구리, 칼륨, 나트륨 및 아연을 포함할 수 있는, 무기 물질 (미네랄 염)을 포함한다.

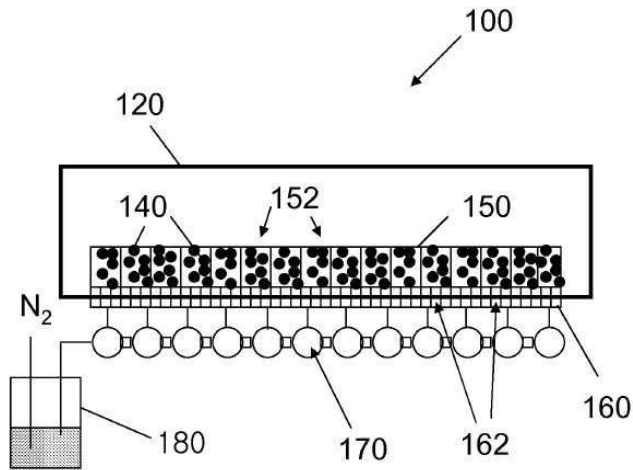
- [0026] 상기 비-리그노셀룰로오스 탄소 전구체는 불활성 또는 환원 분위기에서 탄화될 수 있다. 예를 들면, 비-리그노셀룰로오스 탄소 전구체는 미리결정된 시간 (예를 들어, 0.5, 1, 2, 4, 8 또는 그 이상 시간) 동안, 약 600°C 내지 800°C (예를 들어, 600, 650, 700, 750 또는 800°C)의 온도에서 가열될 수 있고, 그 다음 선택적으로 냉각된다. 탄화 동안, 상기 비-리그노셀룰로오스 탄소 전구체는 분해되고 탄소를 형성한다.
- [0027] 탄화를 통해 형성된 상기 탄소 물질은 스팀에 노출시켜 활성화될 수 있다. 본 발명에 사용된 바와 같은, 활성화는 활성 탄소 물질을 생산하기 위해 스팀-함유 분위기에 노출동안 활성 온도에서 탄화 또는 열분해 (pyrolyzed) 물질을 가열하는 공정을 의미한다. 상기 활성화 공정은 일반적으로 처리될 물질로부터 표면 물질의 제공된 부피를 제거하여, 증가된 표면적을 결과한다. 대표적인 방법에 있어서, 상기 탄소 물질은 스팀으로 반응하기 전에 분쇄된다. 다양한 구현 예에 있어서, 상기 활성화 온도는 약 700°C 내지 1100°C의 범위일 수 있다.
- [0028] 하나의 구현 예에 있어서, 상기 스팀 활성화 공정은 로터리 킬른 (rotary kiln)을 사용하여 조절된 분위기 하에서 수행될 수 있다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 스팀 활성화 공정은 허니컴 기관 (honeycomb substrate)의 복수의 채널로 탄소 물질을 혼입시키고, 그 다음 상기 채널을 통해 및 탄소 물질에 걸쳐 스팀을 흘려 수행될 수 있다.
- [0029] 진술된 접근법은, 스팀-활성 탄소를 형성하기 위한 대표적인 장치 (100)를 나타내는, 도 4에 개략적으로 예시된다. 장치 (100)은 가열로 (120) 및 가열로 (120)로 다기관 (170)을 통해 물의 흐름을 제공하도록 적용된 물 공급원 (180)을 포함한다. 상기 가열로 내에 위치한 허니컴 기관 (150)은 복수의 허니컴 채널 (152)을 포함한다. 허니컴 채널 (152)로의 혼입은 탄소 물질 (140)이다. 예시된 구현 예에 있어서, 허니컴 기관 (150)은 허니컴 기관 (150)의 채널 (152)보다 더 작은 크기이고, 허니컴 채널 (152)을 통해 떨어지는 탄소 물질 (140)을 유지하는, 복수의 허니컴 채널 (162)을 갖는 제2 허니컴 기관 (160) 상부에 놓여 있다.
- [0030] 작동에 있어서, 흐르는 질소에 부유된 물은 물 공급원 (180)으로부터 다기관 (170)을 통해 각각의 허니컴 기관 (160, 150)의 채널 (162, 152)을 통하여 도입되고, 여기서 스팀을 형성하기 위해 기화시키고, 유동하여, 활성 탄소를 형성하기 위해 탄소 물질 (140)과 반응한다.
- [0031] 다양한 구현 예에 있어서, 상기 허니컴 기관 (150)은 평방 인치당 50 채널을 포함할 수 있는 반면, 하부 허니컴 기관 (160)은 평방 인치당 100 채널을 포함할 수 있다. 물론, 당업자는 활성화될 상기 탄소 물질 (140)을 적절하게 함유하는 각각의 기관을 설계할 수 있다. 실시 공정에 있어서, 약 40 liters/분의 질소 유속은 전체 치수 6x6x0.5 inch (LxWxD)을 갖는 허니컴 기관 (150)으로 흐르는 질소에 부유된 물을 운반하기 위해 사용되고, 여기서 대략 40-50 그램의 탄소 물질이 복수의 채널 (152)로 혼입된다. 허니컴 기관을 통하여 스팀의 균일한 흐름을 촉진하기 위하여, 상기 탄소 물질 (140)은 다양한 채널 (152) 사이에 고르게 분포될 수 있다. 상기 가열로 (120) 내에 스팀으로 상기 탄소 물질을 반응시킨 후, 상기 가열로는 냉각될 수 있고, 상기 활성 탄소는 선택적으로 더욱 가공된다.
- [0032] 최종 활성 탄소는 예를 들어 산성 용액으로 세척될 수 있다. 상기 세척은 상기 애쉬 함량을 감소시킬 수 있고, 상기 활성 탄소로부터 원하지 않는 불순물을 제거할 수 있다. 상기 활성 탄소의 세척 단계를 위한 하나의 공정은 물 및 산으로 상기 활성 탄소를 연속적으로 행구는 단계를 포함한다. 또 다른 세척 공정은 수성 산 혼합물 (예를 들어, 산 및 물의 혼합물)로 상기 활성 탄소를 행구는 단계를 포함한다. 상기 세척 단계 동안 사용된 산은 염산 및 황산을 포함할 수 있다.
- [0033] 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 활성 탄소는 불활성 또는 환원 분위기에서 열 처리될 수 있다. 선택적 열 처리는 상기 활성 탄소에서 산소의 농도를 제거 또는 낮출 수 있다. 예를 들어, 이러한 열 처리는 상기 활성 탄소 표면으로부터 산소-함유 관능기를 제거할 수 있다. 구현 예에 있어서, 상기 활성 탄소는 세척 단계 및 열 처리 모두로 처리될 수 있고, 모든 공정은 수행되는 경우, 상기 세척 단계는 상기 열 처리 전 또는 후에 수행될 수 있다.
- [0034] 상기 활성 탄소는 미세-, 중간-, 및/또는 거대규모 기공도 (porosity)를 포함할 수 있다. 본 발명에 정의된 바와 같이, 미세 규모 기공은 2 nm 이하의 기공 크기를 갖는다. 중간 규모 기공은 2 내지 50 nm의 기공 크기 범위를 갖는다. 거대규모 기공은 50 nm 초과인 기공 크기를 갖는다. 구현 예에 있어서, 상기 활성 탄소는 대부분 미세규모 기공을 포함한다. 본 발명에 사용된 바와 같은, 용어 "미세기공 탄소 (microporous carbon)" 및 이의 변형은 대부분 (즉, 적어도 50%)의 미세규모 기공을 갖는 활성 탄소를 의미한다. 미세기공의, 활성 탄소

물질은 50% 미세기공을 초과 (예를 들어, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 또는 95% 미세기공을 초과)를 포함할 수 있다.

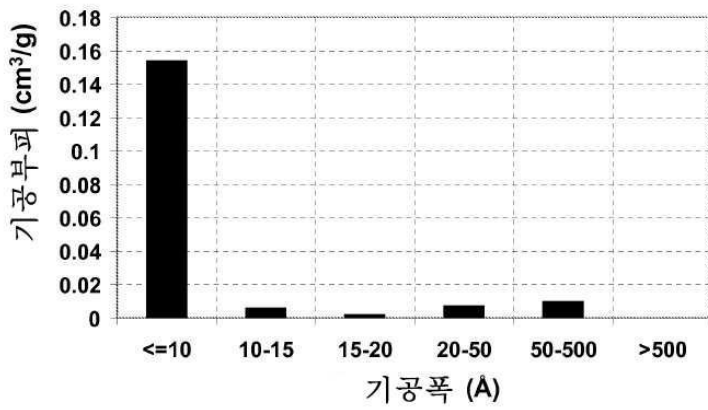
- [0035] 구현 예에 따르면, EDLC용 탄소-계 전극은 약 0.2 cm³/g를 초과 (예를 들어, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.6, 0.65 또는 0.7 cm³/g 초과)의 총 기공도를 갖는 활성 탄소를 포함한다.
- [0036] 상기 활성 탄소의 기공 크기 분포는 초미세기공, 미세기공, 중간기공 및 거대 기공을 포함할 수 있고, 유니모달 (unimodal), 바이모달 (bimodal) 또는 다중-모달 (multi-modal) 기공 크기 분포를 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 초미세기공은 총 기공 부피의 0.2 cm³/g 이상 (예를 들어, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35 또는 0.4 cm³/g 이상)을 포함할 수 있다. 1<d≤2 nm의 범위에서 기공 크기 (d)를 갖는 기공은 총 기공 부피의 0.05 cm³/g 이상 (예를 들어, 적어도 0.1, 0.15, 0.2 또는 0.25 cm³/g)을 포함할 수 있다. 만약 존재한다면, 구현 예에 있어서, 중간 기공 및/또는 거대기공을 포함할 수 있는, 2 nm 초과인 기공 크기를 갖는 기공은, 총 기공 부피의 0.15 cm³/g 이하 (예를 들어, 0.1 또는 0.05 cm³/g 미만)를 포함할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 방법을 사용하여 만들어진 활성 탄소는 약 300 m²/g 초과, 즉 350, 400, 500 또는 1000 m²/g 초과인 비표면적을 가질 수 있다.
- [0038] 탄소-계 전극을 제조하는 방법은 탄소 물질을 형성하기 위해 효과적인 탄화 온도에서 비-리그노셀룰로오스 탄소 전구체를 가열시키는 단계, 활성 탄소 물질을 형성하기 위해 효과적인 활성 온도에서 스팀으로 상기 탄소 물질을 반응시키는 단계, 및 상기 최종 활성 탄소로부터 탄소-계 전극을 형성하는 단계를 포함한다. 탄소-계 전극을 형성하기 전에, 상기 활성 탄소 물질은 분말을 형성하기 위해 건조될 수 있고, 이것은 상기 전극-제조 공정에 그 다음 혼합될 수 있다.
- [0039] 선택적으로, 탄소-계 전극을 제조하기 위한 진술된 방법과 연대하여, 상기 활성 탄소는 카본 블랙 및/또는 폴리테트라플루오에틸렌 (polytetrafluoroethylene) (PTFE) 과 같은 중합성 결합제 또는 다른 적절한 결합제와 혼합될 수 있고, 상기 탄소-계 전극을 형성하기 위해 소형화된다.
- [0040] 예를 들어, 약 100-300 마이크론의 범위인 두께를 갖는 탄소 종이 (carbon paper)는 60-90 wt.% 활성탄소, 5-20 wt.% 카본 블랙 및 5-20 wt.% PTFE를 포함하는 분말 혼합물을 롤링 및 가압시켜 제조될 수 있다. 탄소 시트는 상기 탄소 종이로부터 스탬프되거나 또는 패터닝될 수 있고, 탄소-계 전극을 형성하기 위해 전도성 집전체로 적층될 수 있다.
- [0041] 상기 고에너지 밀도 장치는 울트라캐패시터를 포함할 수 있다. 울트라캐패시터는 젤리 롤 디자인 (jelly roll design), 프리즘 디자인 (prismatic design), 허니컴 디자인 (honeycomb design), 또는 다른 적절한 형상을 가질 수 있다. 본 발명에 따라 만들어진 탄소-계 전극은 탄소-탄소 울트라캐패시터에 또는 하이브리드 울트라캐패시터로 혼합될 수 있다. 탄소-탄소 울트라캐패시터에 있어서, 상기 전극 모두는 탄소-계 전극이다. 한편, 하이브리드 울트라캐패시터에 있어서, 상기 전극 중 하나는 탄소-계이고, 다른 전극은 산화 납, 산화 루테튬, 수산화 니켈, 또는 전도성 중합체 (예를 들어, 파라플루오로페닐-티오펜)과 같은 또 다른 물질과 같은 유사 정전용량 물질 (pseudo capacitive material)일 수 있다.
- [0042] 실시 예
- [0043] 본 발명은 다음의 실시 예에 의해 더욱 명확해질 것이다.
- [0044] 실시 예 1
- [0045] 밀가루는 2시간 동안 700°C에서 흐르는 질소에서 먼저 탄화된다. 상기 최종 탄소 물질은 활성 탄소를 형성하기 위해 2시간 동안 700°C에서 스팀의 공급원에 노출된다. 상기 스팀 활성 다음에, 상기 활성 탄소는 2시간 동안 675°C로 형성 가스에서 열 처리된다. 상기 활성 탄소는 건조되고 미세 분말 (~10 마이크로미터)로 분쇄된다. 이러한 활성 탄소의 기공 크기 분포는 도 2에 나타난다. 상기 활성 탄소의 총 기공 부피는 0.177 cm³/g이고, 상기 BET 표면적은 493 m²/g이다.
- [0046] 85 그램의 활성 탄소는 5 그램의 카본 블랙 및 10 그램의 PTFE와 혼합되어 잘-혼합된 질량 (mass)을 얻는다. 이소프로필 알코올은 상기 혼합을 촉진하기 위해 첨가된다. 상기 혼합물은 롤밀에서 롤되고 건조되어, 약 ~100 마이크로미터의 두께를 갖는 웰-니트 필름 (well-knit film)을 얻는다. 최종 필름은 120°C에서 밤새 건조된다.
- [0047] 버튼 전지는 자립형 (free-standing) 탄소 필름을 사용하여 제작된다. 전극/분리막/전극 스택은 대향식 백금 포일 집전체를 갖는 버튼 전지로 조립된다. 셀룰로오스지 (Cellulose paper)는 분리막으로 사용된다. 상기 탄

도면

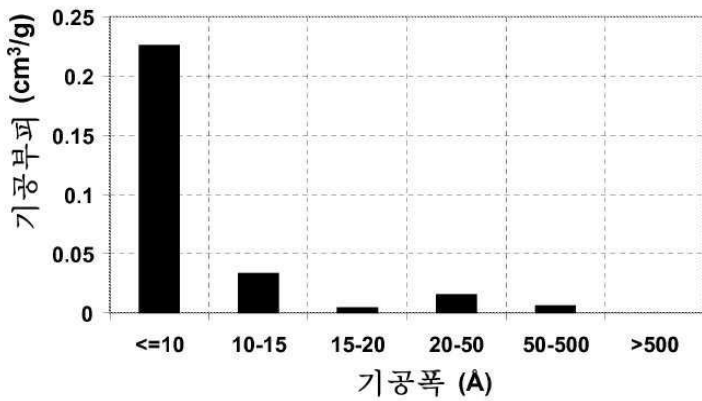
도면1



도면2



도면3



도면4

