(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월27일
(11) 등록번호 10-1689238
(24) 등록일자 2016년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/08 (2006.01) *H01G 11/32* (2013.01)
(52) CPC특허분류
C01B 31/086 (2013.01)
H01G 11/32 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0101008
(22) 출원일자 2015년07월16일
심사청구일자 2015년07월16일
(56) 선행기술조사문헌
KR101418868 B1*
KR1020130037816 A*
KR1020130122332 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 315-1 (역삼동, 개나리SK뷰) 503-2103
조은아
인천광역시 남구 인하로47번길 20 104호 (용현동,극동주택)
(74) 대리인
이은철

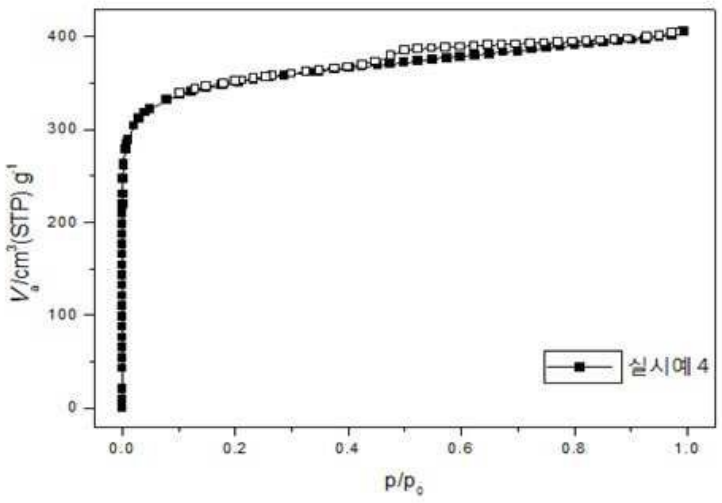
전체 청구항 수 : 총 1 항 심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 **질소 관능기가 도입된 활성탄소 전극 활물질 및 이를 포함하는 초고용량 커패시터의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 초고용량 커패시터에서 전극 활물질로 사용될 수 있는 활성탄소의 제조에 관한 것으로서, 고화학적 활성화를 거쳐 질소 관능기가 도입된 다공성 탄소의 비표면적과 미세기공을 높여 전기화학적 특성이 향상된 활성탄소를 제조하는 방법을 제공함으로써, 이를 이용하여 전기화학적 특성이 향상된 초고용량 커패시터용 전극을 제조할 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10050391
부처명	산업부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발(핵심소재원천 1단계)사업
연구과제명	비표면적 2000㎡/g급 에너지 저장용 탄소계 전극 소재 개발
기 여 율	1/1
주관기관	한국에너지기술연구원
연구기간	2014.09.01 ~ 2015.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

(1) 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(poly(vinylidenefluoride))와 폴리피롤을, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(poly(vinylidenefluoride)) 100중량부에 대하여 폴리피롤을 50 내지 100 중량부로 혼합하여 고분자 전구체를 제조하는 단계;

(2) 상기 고분자 전구체를 질소 분위기하에 3℃/min 승온 속도로 800 내지 900℃에서 1 내지 2 시간동안 가열하여 질소 관능기가 도입된 다공성 탄소를 제조하는 단계;

(3) 상기 질소 관능기가 도입된 다공성 탄소 100중량부에 대하여 수산화칼륨 200 내지 300 중량부를 혼합 후, 3℃/min 승온 속도로 800 내지 900℃에서 1 내지 2 시간동안 가열하여 질소 관능기가 도입된 활성탄소를 제조하는 단계;

(4) 상기 (3)단계의 방법에 의해 제조된 질소 관능기가 도입된 활성탄소, 카본블랙 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)를, 활성탄소 60 내지 80 중량부, 카본블랙 10 내지 30 중량부 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 10 내지 30 중량부로 혼합하는 단계;

(5) 상기 (4)단계에 의해 혼합된 혼합물을 N-메틸피롤리돈을 이용한 슬러리화 시키는 단계;

(6) 상기 (5)단계에 의해 제조된 슬러리를 필름 캐스팅 방법으로 니켈 폼(Nickel Foam)에 도포하여 전극을 제조하는 단계; 및

(7) 상기 (6)단계에 의해 제조된 전극을 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 초고용량 커패시터용 전극의 제조방법.

청구항 7

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 초고용량 커패시터에서 전극 활물질로 사용될 수 있는 활성탄소의 제조에 관한 것으로서, 더욱 상세

하게는 두 가지 이상의 고분자 혼합물의 탄화공정과 화학적 활성화를 통해 질소 관능기를 갖으며 고비표면적과 함께 미세기공을 형성하는 활성탄소 제조방법 및 이를 통해 제조된 초고용량 커패시터 전극에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 초고용량 커패시터는 축전용량이 대단히 큰 커패시터로 전해콘덴서와 이차전지의 중간의 특징을 갖는 에너지 저장장치로 울트라커패시터, 슈퍼커패시터, 전기화학적 커패시터 등으로 불린다. 높은 효율, 반영구적인 수명, 빠른 충방전, 그리고 2차전지보다 뛰어난 고출력으로 이차전지의 병용 및 대체가 가능한 에너지 저장장치로 각광받고 있다. 이러한 특성으로 초고용량 커패시터는 전자기기의 메모리 백업용 전원인 소형 저장장치부터 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 및 연료전지자동차 등과 같은 대용량 저장장치가 필요한 제품까지 다양하게 응용할 수 있다.

[0003] 초고용량 커패시터를 제조하기 위하여 전극, 전해질, 분리막 재료의 연구가 집중되어 왔으며, 그 중 기존의 활성탄을 포함한 여러 전극재료와 비대칭 전극을 사용하여 개발과 발전의 속도가 매우 빠른 추세이다.

[0004] 그러나 여전히 초고용량 커패시터는 이차전지에 비해 에너지밀도가 1/10정도로 낮다는 단점이 있다. 이로 인해 초고용량 커패시터의 적용은 낮은 에너지 밀도로 인하여 적용에 제한을 받고 있다. 이로 인해 기존의 탄소재료의 에너지 저장량의 향상을 위하여 다공성 탄소의 기공 크기 및 구조 제어와 표면처리, 전이금속 및 전도성 고분자를 함께 사용하는 하이브리드 시스템에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이러한 다양한 성능 개선 방법 중 하이브리드 시스템에 대한 연구는 비용이 높은 편이므로 탄소체의 다공성 제어 및 표면처리를 통한 관능기 도입에 대한 많은 연구가 진행 중이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은, 전기화학적 특성이 향상된 초고용량 커패시터 전극 활물질용 활성탄소를 제공하기 위한 것이다. 질소 관능기의 도입을 위한 폴리피롤과 다공성 탄소체를 위한 폴리(비닐리덴 플루오라이드)를 전구체로 일정한 비율로 혼합한 혼합물을 단일 탄화공정을 거쳐 다공성 탄소체를 제조하는 방법, 미세기공을 통해 높은 비표면적을 갖기 위해 화학적 활성화를 통해 활성탄소를 제조하는 방법, 이를 통행 제조된 초고용량 커패시터 전극 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0007] 본 발명의 일 형태에 따른 질소 관능기가 도입된 활성탄소의 제조방법은 (1) 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(poly(vinylidenefluoride))와 폴리피롤을 혼합하여 고분자 전구체를 제조하는 단계; (2) 상기 고분자 전구체를 질소 분위기하에 가열하여 질소 관능기가 도입된 다공성 탄소를 제조하는 단계; 및 (3) 상기 다공성 탄소에 수산화칼륨을 혼합 후 가열하여 활성탄소를 제조하는 단계를 포함한다.

[0008] 상기 (1) 단계에서 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(poly(vinylidenefluoride)) 100중량부에 대하여 폴리피롤을 25 내지 200중량부로 혼합하는 것일 수 있다.

[0009] 상기 (2) 단계에서 3℃/min 승온 속도로 600 내지 1000℃에서 0.5 내지 4 시간동안 가열하는 것일 수 있다.

[0010] 상기 (3) 단계에서 다공성 탄소체 100중량부에 대하여 수산화칼륨 50 내지 400중량부를 혼합하는 것일 수 있다.

[0011] 상기 (3) 단계에서 3℃/min 승온 속도로 600 내지 1000℃에서 0.5 내지 4 시간동안 가열하는 것일 수 있다.

[0012] 본 발명의 다른 형태에 따른 초고용량 커패시터 전극의 제조방법은 (1) 본 발명의 일 형태에 따른 질소 관능기가 도입된 활성탄소의 방법에 의해 제조된 활성탄소, 카본블랙 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)를 혼합하는 단계; (2) 상기 (1)단계에 의해 혼합된 혼합물을 N-메틸피롤리돈을 이용한 슬러리화 시키는 단계; (3) 상기 (2)단계에 의해 제조된 슬러리를 필름 캐스팅 방법으로 니켈 폼(Nickel Foam)에 도포하여 전극을 제조하는 단계; 및 (4) 상기 (3)단계에 의해 제조된 전극을 건조하는 단계를 포함한다.

[0013] 상기 (1)단계에서 활성탄소 60 내지 80 중량부, 카본블랙 10 내지 30 중량부 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 10 내지 30 중량부인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0014] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)와 폴리피롤을 질소 관능기를 갖는 다공성 탄소 전구체로 이용하여 단일공정으로 질소 관능기가 도입된 다공성 탄소를 제조할 수 있고, 고화학적 활성화를 거쳐 질소 관능기가 도입된 다공성 탄소의 비표면적과 미세기공을 높여 전기화학적 특성이 향상된 활성탄소를 제조하는 방법을 제공함으로써, 이를 이용하여 전기화학적 특성이 향상된 초고용량 커패시터용 전극을 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0015] 이러한 관능기가 도입된 활성탄소는 우수한 에너지 저장용량과 충방전 사이클 특성을 나타냄에 따라, 비표면적과 관능기 도입을 통해 전기화학적 특성을 증가시키는 효과를 기대할 수 있으며 이는 초고용량 커패시터 분야에 이점을 제공해 유용한 효과를 가진다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 일 형태에 따른 제조방법에 의한 질소 관능기가 도입된 활성탄소의 질소 흡착 등온선이다.

도 2는 본 발명의 일 형태에 따른 제조방법에 의한 질소 관능기가 도입된 활성탄소의 Cyclic voltammetry 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0018] 본 발명의 일 형태에 따른 질소 관능기가 도입된 활성탄소의 제조방법은 (1) 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(poly(vinylidenefluoride))와 폴리피롤을 혼합하여 고분자 전구체를 제조하는 단계; (2) 상기 고분자 전구체를 질소 분위기하에 가열하여 질소 관능기가 도입된 다공성 탄소를 제조하는 단계; 및 (3) 상기 다공성 탄소에 수산화칼륨을 혼합 후 가열하여 활성탄소를 제조하는 단계를 포함한다.

[0019] 상기 (1) 단계에서 폴리(비닐리덴 플루오라이드)와 폴리피롤을 일정한 비율로 혼합하여 고분자 전구체로 이용한다. 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(poly(vinylidenefluoride)) 100중량부에 대하여 폴리피롤을 25 내지 200중량부로 혼합할 수 있다. 혼합물의 비율은 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 100중량부에 대하여 폴리피롤이 50 내지 100중량부인 것이 바람직하다.

[0020] 상기 (2) 단계는 상기 (1) 단계에서 제조한 고분자 전구체를 탄화공정을 통해 질소 관능기가 도입된 다공성 탄소를 제조하는 단계로, 상기 (2) 단계에서 상기 (1) 단계에서 제조한 고분자 전구체를 가열로에 넣고 3℃/min 승온 속도로 600 내지 1000℃에서 0.5 내지 4 시간동안 가열할 수 있다. 탄화온도는 800 내지 900℃가 바람직하며, 유지시간은 1 내지 2시간이 가장 바람직하다. 600℃미만, 0.5시간 미만의 경우에는 탄화가 제대로 이루어지지 않으며, 1000℃ 및 4시간을 초과하는 경우에는 질소 관능기가 필요이상을 도입되어 본 발명의 목적을 달성할 수 없다. 이 과정을 마치면 질소 관능기가 도입된 다공성 탄소체를 제조한다.

[0021] 상기 (3) 단계는 화학적 활성화를 위한 것으로, 상기 (2) 단계에서 제조된 질소 관능기가 도입된 다공성 탄소체 100중량부에 대하여 수산화칼륨을 50 내지 400중량부를 혼합 후 가열로에 넣고 질소 분위기로 3℃/min 승온 속도로 600 내지 1000℃에서 일정한 온도로 0.5 내지 4 시간동안 가열할 수 있다. 혼합물의 비율은 질소 관능기가 도입된 다공성 탄소체 100중량부에 대하여 수산화 칼륨 200중량부가 가장 바람직하며, 상기 활성화 온도는 800 내지 900℃가 바람직하다. 또한 유지시간은 1 내지 2시간이 가장 바람직하다.

[0022] 본 발명의 다른 형태에 따른 초고용량 커패시터 전극의 제조방법은 (1) 본 발명의 일 형태에 따른 질소 관능기가 도입된 활성탄소의 방법에 의해 제조된 활성탄소, 카본블랙 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)를 혼합하는 단계; (2) 상기 (1)단계에 의해 혼합된 혼합물을 N-메틸피롤리돈을 이용한 슬러리화 시키는 단계; (3) 상기 (2)단계에 의해 제조된 슬러리를 필름 캐스팅 방법으로 니켈 폼(Nickel Foam)에 도포하여 전극을 제조하는 단계; 및 (4) 상기 (3)단계에 의해 제조된 전극을 건조하는 단계를 포함한다.

[0023] 상기 (1)단계에서 활성탄소 60 내지 80 중량부, 카본블랙 10 내지 30 중량부 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 10 내지 30 중량부일 수 있다.

[0024] 상기 (2) 단계에서 N-메틸피롤리돈은 용매로 사용하며, 상기 (1)단계에서 혼합된 혼합물을 N-메틸피롤리돈으로 혼합하여 슬러리를 제조할 수 있다.

[0025] 상기 (4) 단계에서 건조단계는 90 내지 100℃에서 24시간 동안 건조되며, 용매인 N-피롤리돈을 완전히 제거하는 것이 바람직하다.

[0026] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0027] **실시예 1.**

[0028] 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 100중량부에 폴리피롤 25중량부를 혼합하여 균일한 혼합물을 만든 후 튜브형 전기노를 이용하여 탄화공정을 통해 질소 관능기가 포함된 다공성 탄소체를 제조하였다. 전구체를 튜브형 전기 노의 중심부에 넣고 질소 분위기 하에서 600℃에서 30분 동안 탄화시켜 제조하였고, 승온 속도는 3℃/min으로 고정하였다. 탄화 후 제조된 다공성 탄소체 100중량부에 수산화칼륨 50중량부을 혼합하여 균일한 혼합물을 만든 후 튜브형 전기 노의 중심부에 넣고 질소 분위기 하에서 600℃에서 30분동안 활성화시켜 제조하였고, 승온 속도는 3℃/min으로 고정하여 질소 관능기가 도입된 활성탄소를 제조하였다.

[0029] 초고용량 커패시터의 음극 제조를 위하여 상기에서 제조한 활성탄소, 카본블랙, 그리고 폴리(비닐리덴 플루오라이드)는 70중량%, 20중량%, 10중량%와 용매로는 N-메틸피롤리돈을 함께 혼합하여 필름 캐스팅 방법을 이요하여 집전체로 사용된 니켈 폼에 도포하여 제조하였다. 제조된 음극은 100℃에서 하루동안 건조하여 N-메틸피롤리돈을 완전히 제거 후 사용하였다.

[0030] **실시예 2.**

[0031] 상기 실시예 1과 동이랗게 과정을 실시하되, 활성화 과정에서 다공성 탄소체 100중량부와 수산화칼륨 100중량부를 혼합하여 활성탄소를 제조하고 이를 이용하여 초고용량 커패시터용 전극을 제조하였다.

[0032] **실시예 3.**

[0033] 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 100중량부에 폴리피롤 50중량부를 혼합하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 탄소체를 제조하되 60분 동안 탄화시켰다. 탄화 후 제조된 다공성 탄소체를 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되 700℃에서 60분 동안 활성화시켜 제조하고 이를 이용하여 초고용량 커패시터용 전극을 제조하였다.

[0034] **실시예 4.**

[0035] 상기 실시예 3과 동일하게 과정을 실시하되, 800℃에서 탄화시켜 다공성 탄소체를 제조하였다. 탄화 후 제조된 다공성 탄소체 100중량부와 수산화칼륨 200중량부를 혼합하여 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 실시하되 800℃에서 활성화시켜 제조하고 이를 이용하여 초고용량 커패시터용 전극을 제조하였다.

[0036] **실시예 5.**

[0037] 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 100중량부와 폴리피롤 100중량부를 혼합하여 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하였다. 탄화 후 제조된 다공성 탄소체 100중량부와 수산화칼륨 300중량부를 혼합하여 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 실시하되 900℃에서 활성화시켜 제조하고 이를 이용하여 초고용량 커패시터용 전극을 제조하였다.

[0038] **실시예 6.**

[0039] 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 100중량부와 폴리피롤 200중량부를 혼합하여 상기 실시예 5와 동일하게 과정을 실시하되 900℃에서 90분 동안 탄화시켜 제조하였다. 탄화 후 제조된 다공성 탄소체 100중량부와 수산화칼륨 400중량부를 혼합하여 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 실시하되 90분 동안 활성화시켜 제조하고 이를 이용하여 초고용량 커패시터용 전극을 제조하였다.

[0040] **실시예 7.**

[0041] 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 100중량부와 폴리피롤 400중량부를 혼합하여 상기 실시예 6과 동일하게 과정을 실시하였다. 탄화 후에도 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 실시하되 100℃에서 활성화시켜 제조하고 이를 이용하여 초고용량 커패시터용 전극을 제조하였다.

[0042] **비교예 1.**

[0043] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 폴리피롤이 포함하지 않고 질소 관능기가 없는 활성탄소를 제조하

고 이를 이용하여 초고용량 커패시터용 전극을 제조하였다.

[0044] **비교예 2.**

[0045] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 활성화과정 없이 질소 관능기가 포함된 다공성 탄소체를 제조하고 이를 이용하여 초고용량 커패시터용 전극을 제조하였다.

표 1

[0046] 본 발명의 일형태에 따른 제조방법에 의한 질소 관능기가 도입된 활성탄소의 제조조건

샘플명	폴리피롤의 함량 (g)	탄화온도 (℃)	탄화시간 (min)	수산화칼륨의 함량 (g)	활성화온도 (℃)	활성화시간 (min)
실시예 1	0.25	600	30	0.5	600	30
실시예 2	0.25	600	30	1	600	30
실시예 3	0.5	700	60	1	700	60
실시예 4	0.5	800	60	2	800	60
실시예 5	1	800	60	3	900	60
실시예 6	2	900	90	4	900	90
실시예 7	4	900	90	4	1000	90
비교예 1	0	800	30	0.5	800	60
비교예 2	0.5	800	60	0	0	0

[0047] **측정예 1. 본 발명의 일 형태에 따른 제조방법에 의해 제조한 질소 관능기가 도입된 활성탄소의 질소 흡착 등온선을 이용한 표면 특성 관찰**

[0048] BEL-SORP Analyzer (BEL Co., Ltd, Japan)를 통하여 77K, 1bar에서 질소 흡착 등온선을 측정하여 질소 관능기가 도입된 활성탄소의 비표면적 및 미세기공 특성을 관찰하였다.

[0049] **측정예 2. 본 발명의 일 형태에 따른 제조방법에 의해 제조한 질소 관능기가 도입된 활성탄소의 표면특성 분석**

[0050] 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, K-Alpha)를 통하여 질소 관능기가 도입된 활성탄소의 표면특성을 측정하여 질소 도입량을 관찰하였다.

[0051] **측정예 3. 본 발명의 일 형태에 따른 제조방법에 의해 제조한 질소 관능기가 도입된 활성탄소의 전기화학적특성 분석**

[0052] 전기화학적 특성 및 충방전 횟수에 따른 사이클 특성은 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry)를 이용하여 측정하였다.

표 2

[0053] 본 발명의 일 형태에 따른 제조방법에 의한 질소 관능기가 도입된 활성탄소의 비표면적 비교

	비표면적(m^2/g)
실시예 1	375
실시예 2	567
실시예 3	718
실시예 4	1345
실시예 5	1158
실시예 6	600
실시예 7	551
비교예 1	931
비교예 2	346

[0054] 도 1은 실시예 4의 질소 흡착 동은선을 도시한 것으로 많은 양의 질소가 흡착되었다가 탈착되는 결과는 나타낸 것이다. 도 1의 그래프는 높은 비표면적을 의미한다.

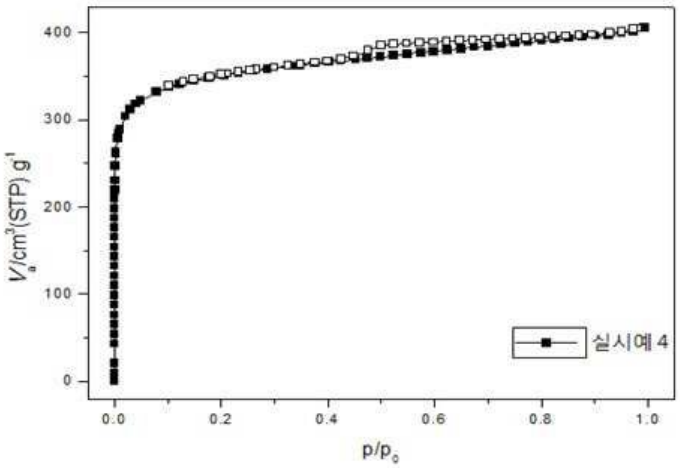
[0055] 도 2는 실시예 4의 Cyclic voltammetry 곡선을 도시한 것이다. 전극을 제조하여 전기화학적 특성을 측정한 결과

로 곡선의 넓이가 전극의 정전용량을 의미한다.

[0056] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

