

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0027597 (43) 공개일자 2014년03월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01G 9/02 (2006.01) H01G 11/54 (2013.01)		(71) 출원인 한밭대학교 산학협력단 대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(21) 출원번호 10-2012-0081962		(72) 발명자 고장면 충남 계룡시 서금암5길 9, 201동 1901호 (금암동, 신성미소지움2차아파트)
(22) 출원일자 2012년07월26일 심사청구일자 2012년07월26일		(74) 대리인 원성수, 박종경, 강세창

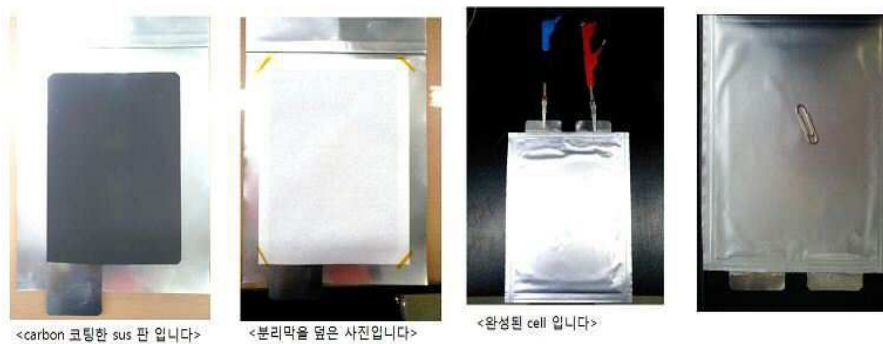
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **겔 전해질 분리막의 제조방법 및 그를 적용하여 제조한 슈퍼캐패시터**

(57) 요약

박막형 슈퍼캐패시터용 겔 전해질 분리막의 제조방법이 개시되어 있다. 본 발명은 소수성의 다공성 폴리에틸렌 박막을 아세톤에 20분간 함침시키는 단계; 및 상기 박막을 50 wt%의 황산(sulfuric acid)에 48시간 동안 함침시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하여, poly(acrylic acid)-potassium과 KOH를 혼합하여 새로운 알칼리성 수계고분자 겔 전해질을 제조하여 소수성 표면을 친수성으로 개질한 다공성 폴리에틸렌 분리막에 함침하여 높은 기계적 물성을 가진 고이온전도성 고분자 겔 전해질 분리막 조성물을 얻을 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

소수성의 다공성 폴리에틸렌 박막을 아세톤에 1~20분간 함침시키는 단계; 및

상기 박막을 50 wt%의 황산(sulfuric acid)에 1~48시간 동안 함침시켜 표면을 친수성으로 변화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 겔 전해질 분리막의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 다공성 폴리에틸렌 박막은 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌인 것을 특징으로 하는 겔 전해질 분리막의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 황산의 함침 단계 이후에,

상기 분리막에 겔 전해질을 함침시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 겔 전해질 분리막의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 겔 전해질은,

6 M KOH에 폴리아크릴산 칼륨염(PAAK)을 1 ~ 12 wt%의 비율로 첨가하여, 20℃에서 72시간 동안 교반하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 겔 전해질 분리막의 제조방법.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 따라 제조되는 것을 특징으로 하는 겔 전해질 분리막.

청구항 6

상기 제 1항 또는 제 2항에 따라 제조되는 분리막;

6 M KOH에 폴리아크릴산 칼륨염(PAAK)을 1 ~ 12 wt%의 비율로 첨가하여 얻어지며 상기 분리막에 함침되는 겔 전해질;

상기 분리막을 중간에 위치시키는 한 쌍의 전극; 및

겔 전해질이 함침된 분리막과 한 쌍의 전극을 수용하여 밀봉되는 파우치;를 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼캐패시터.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 겔 전해질 분리막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 소수성 표면을 친수성으로 개질함으로써 새로운 알카리성 수계 고분자 겔 전해질을 용이하게 함침시킬 수 있도록 한 겔 전해질 분리막의 제조방법 및 그를 응용하여 제조된 슈퍼캐패시터에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 고효율 박막 슈퍼캐패시터의 성능 및 제조 단가는 전극활물질 및 전해질 등에 크게 의존한다. 따라서 고효율 저단가 슈퍼캐패시터의 개발을 위해서는 이를 만족시킬 수 있는 전해질 개발이 매우 중요하다.
- [0003] 전해질은 상(phase)에 따라 고상, 액상 및 겔상으로 분류할 수 있는데, 그 중 수계 H_2SO_4 , KOH 같은 액체상 전해질에서는 누액과 부식과 같은 문제점이 종종 발견되고 있으며, 고체 전해질의 경우에는 전지의 이온전도도가 액체 혹은 겔 전해질에 비해 매우 낮은 결과가 보고되고 있다.
- [0004] 그러나 겔 전해질의 경우 유연성을 지니고 있기 때문에 플렉시블한(flexible) 전지의 제조가 가능한 것은 물론 이온전도도 고체 전해질에 비해 우수하며 겔 전해질의 점도를 향상시켜 고체전해질과 비슷한 점도의 겔 전해질의 제조도 가능한 것이 장점으로 꼽힌다.
- [0005] 또한 액체 전해질이 가진 누액의 위험성으로부터도 안전하게 이용 가능하다. 이러한 이유들로 겔 전해질의 개발 필요성은 지속적으로 요구되고 있다.
- [0006] EDLC의 알칼리성 고분자 겔 전해질의 경우 poly(ethylene oxide)-KOH- H_2O , poly(acrylate)-KOH- H_2O 의 개발이 보고되고 있으며 산성계 고분자 겔 전해질의 경우 poly(vinyl alcohol)-glutaraldehyde- H_2SO_4 , PVA-perchloric acid의 연구 정도만이 보고되어 지고 있다.
- [0007] 그러나, 겔 전해질을 사용할 경우에 문제점으로 대두될 수 있는 것이 분리막(separator)이다. 분리막에 겔 전해질이 얼마나 함침될 수 있는냐에 대한 것이 해결과제인데, 본 발명에서는 이러한 문제점을 해결할 수 있는 분리막에 대한 연구와 관련한 것이다.
- [0008] 특히, 본 발명에서는 poly(acrylic acid)-potassium과 KOH를 혼합하여 새로운 알칼리성 수계고분자 겔 전해질을 제조하여 소수성 표면을 친수성으로 개질한 다공성 폴리에틸렌 분리막에 함침하여 높은 기계적 물성을 가진 고 이온전도성 고분자 겔 전해질 분리막 조성물을 개발하여 초고용량 캐패시터의 전해질 분리막으로서의 제반 물성을 연구하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 상기의 문제점들을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 소수성 표면을 친수성으로 개질하여 고분자 겔 전해질을 용이하게 함침시킬 수 있도록 한 박막형 슈퍼캐패시터용 겔 전해질 분리막의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [0010] 본 발명의 다른 목적은 높은 기계적 물성을 가짐과 동시에 고이온 전도성을 가질 수 있도록 한 박막형 슈퍼캐패시터용 겔 전해질 분리막의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 박막형 슈퍼캐패시터용 겔 전해질 분리막의 제조방법은,
- [0012] 소수성의 다공성 폴리에틸렌 박막을 아세트에 1~20분간 함침시키는 단계; 및 상기 박막을 50 wt%의 황산(sulfuric acid)에 1~48시간 동안 함침시켜 표면을 친수성으로 변화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 상기 다공성 폴리에틸렌 박막은 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌인 것을 특징으로 한다.
- [0014] 상기 황산의 함침 단계 이후에, 상기 분리막에 겔 전해질을 함침시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 상기 겔 전해질은, 6 M KOH에 폴리아크릴산 칼륨염(PAAK)을 1 ~ 12 wt%의 비율로 첨가하여, 20℃에서 72시간 동안 교반하여 얻어지는 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명의 다른 실시예에 따른 슈퍼캐패시터는 상기의 제조방법에 따라 제조된 분리막; 6 M KOH에 폴리아크릴산 칼륨염(PAAK)을 1 ~ 12 wt%의 비율로 첨가하여 얻어지며 상기 분리막에 함침되는 겔 전해질; 상기 분리막을 중간에 위치시키는 한 쌍의 전극; 및 겔 전해질이 함침된 분리막과 한 쌍의 전극을 수용하여 밀봉되는 파우치;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 의하면, poly(acrylic acid)-potassium과 KOH를 혼합하여 새로운 알칼리성 수계고분자 겔 전해질을 제조하여 소수성 표면을 친수성으로 개질한 다공성 폴리에틸렌 분리막에 함침하여 높은 기계적 물성을 가진 고 이온전도성 고분자 겔 전해질 분리막 조성물을 얻을 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명에 따라 제조된 슈퍼캐패시터의 제조공정을 도시한 이미지이다.

도 2a는 다공성 폴리에틸렌 분리막(S-20)의 FTIR 스펙트럼이고, 도 2b는 본 발명에서 사용하는 sulfonated S-20 분리막의 FTIR 스펙트럼이다.

도 3a는 표면이 개질되지 않은 S-20 분리막에 대한 물방울의 접촉각을 나타낸 이미지이고, 도 3b는 본 발명에 따라 표면이 개질된 sulfonated S-20 분리막에 대한 물방울의 접촉각을 나타낸 이미지이다.

도 4a는 표면이 개질되지 않은 S-20 분리막의 온도특성을 알아보기 위하여 얻은 TGA의 데이터를 도표화시킨 도면이고, 도 4b는 본 발명에 따라 표면이 개질된 sulfonated S-20 분리의 온도특성을 알아보기 위하여 얻은 TGA의 데이터를 도표화시킨 도면이다.

도 5a는 표면이 개질되지 않은 S-20 분리막의 광학현미경 사진이고, 도 5b는 본 발명에 따라 표면이 개질된 sulfonated S-20 분리막의 광학현미경 사진이다.

도 6은 S-20 분리막과 표면이 개질된 sulfonated S-20 분리막의 이온전도도를 나타낸 그래프이다.

도 7a 및 도 7b는 S-20 분리막과 sulfonated S-20 분리막의 주사속도에 따른 초고용량 캐패시터의 성능 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 겔 전해질 분리막의 제조방법 및 그를 응용하여 제조된 슈퍼캐패시터에 대하여 상세히 설명한다.

[0020] 먼저, 본 발명에 따른 슈퍼캐패시터의 제조방법에 대하여 설명한다.

[0021] <겔 전해질의 제조>

[0022] 수계 전해질인 6 M KOH에 polyacrylic acid potassium salt(PAAK)를 1 ~ 12 wt%의 비율로 첨가하여, 20℃에서 72시간 동안 교반하여 완전히 용해된 겔 전해질을 얻는다.

[0023] <전극의 제조>

[0024] 비표면적이 3000 m²/g 인 활성탄소 MSC-30 80 wt% 와 VGCF를 10 wt%를 사용하였으며, 활성탄소의 바인더로 PVdF를 10 wt% 사용하여 제조한다. 용매로는 1-methyl-2-pyrrolidone(NMP)을 슬러리의 점도를 조절하기 위하여 총 wt% 의 4 ~ 7배의 NMP를 사용한다. 또한, KOH에 의한 집전체의 부식을 방지하기 위해 KOH 전해질에 부식이 되지 않는 티타늄(Ti) 호일을 사용한다.

[0025] <분리막의 제조>

- [0026] 분리막의 표면특성과 차이점을 보기 위하여 S-20(Celgard, Co)와 표면을 개질한 sulfonated S-20분리막을 사용하였다. 상기 다공성 분리막은 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등과 같이 폴리올레핀계 분리막인 것이 바람직하고, 이에 대한 일 예로서 S-20(Celgard, Co)을 들 수 있다.
- [0027] 본 발명에 따른 황산화된 분리막(Sulfonated S-20분리막)은 S-20의 소수성의 표면특성을 PAAK와 같은 수계 전해질의 용이한 함침을 위해 친수성 혹은 양쪽 친매성 표면으로 변화시킨 분리막이다.
- [0028] sulfonated S-20분리막의 제조는 산성 아세톤알돌축합물(acidic acetone aldol condensation)을 이용하였다.
- [0029] S-20분리막을 아세톤에 1~20분간 함침시켜 아세톤에 충분히 포화되도록 만들어 준다. 그 후에, 50 wt%의 황산(sulfuric acid)에 1~48시간 동안 함침시킨 후 사용한다.
- [0030] 만약에 상기 함침 시간이 그 하한값 이하일 경우에는 실제로 친수성 그룹이 분리막에 생성되지 않게 되고, 상한값 이상일 경우에는 분리막의 물성이 저하되는 문제점이 발생하게 된다.
- [0031] <캐패시터 셀의 제작>
- [0032] 제조한 전해질의 전기화학적 특성을 확인하기 위해 pouch형 full cell을 제조한다. 제조한 탄소전극 사이에 겔 전해액을 함침시킨 분리막을 고정시킨 후 pouch를 진공 실링을 통해 완성한다. 완성한 cell을 압착함으로써 내부의 전극과 분리막 사이의 저항을 최소화한 후 사용하였다. Full cell을 제조하기 위해 aluminium pouch에 활성탄소전극을 놓고 이미드(imide) 테이프로 전극을 고정한다. 전극과 전극 사이에 제조한 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 의 분리막을 놓고 겔 전해액을 함침시킨 후 밀봉하여 셀을 조립한다. 완성된 셀은 20분간 압착한 후 사용한다.
- [0033] 이러한 캐패시터 셀이 도 1에 도시되어 있다.
- [0034] 이하, 본 발명의 효과를 입증하기 위한 다양한 실험 및 데이터들을 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다.
- [0035] **- FTIR 스펙트럼 분석**
- [0036] 도 2a는 다공성 폴리에틸렌 분리막(S-20)의 FTIR 스펙트럼이고, 도 2b는 본 발명에서 사용하는 sulfonated S-20 분리막의 FTIR 스펙트럼이다.
- [0037] FTIR의 분석 결과 친수성을 부여하여 수용성 겔 전해질의 함침(wetting) 특성을 향상시키기 위하여 sulfonated S-20 분리막(도 2b)의 경우 그렇지 않는 S-20 분리막(도 2a)과 비교하면 $3300\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 넓은(broad) 피크(수산기, -OH)를 볼 때 이 피크가 -OH라고 확인할 수 있다(도 2b). 또한 아세톤(acetone)과 황산(sulfuric acid)과의 산성 아세톤알돌축합물(acidic aldol condensation)을 통한 산물(product)의 구조임을 확인할 수 있어 성공적으로 폴리에틸렌 분리막이 친수성으로 개질되었음을 보여준다.
- [0038] **- 접촉각 실험**
- [0039] 도 3a는 표면이 개질되지 않은 S-20 분리막에 대한 물방울의 접촉각을 나타낸 이미지이고, 도 3b는 본 발명에 따라 표면이 개질된 sulfonated S-20 분리막에 대한 물방울의 접촉각을 나타낸 이미지이다.
- [0040] 이러한 접촉각 측정실험은 표면에너지의 변화정도를 조사하기 위한 것으로, 표면이 개질됨으로써 현저하게 접촉각이 감소하는 현상을 관찰할 수 있으며, 이는 표면이 개질됨으로 친수성이 크게 증가함을 의미한다. 이러한 특성은 분리막의 함침(wetting) 특성을 크게 향상시켜 수계 겔 전해질의 함침에 크게 도움을 줄 수 있다.
- [0041] **- Thermogravimetric analysis (TGA)**
- [0042] 도 4a는 표면이 개질되지 않은 S-20 분리막의 온도특성을 알아보기 위하여 얻은 TGA의 데이터를 도표화시킨 도면이고, 도 4b는 본 발명에 따라 표면이 개질된 sulfonated S-20 분리막의 온도특성을 알아보기 위하여 얻은

TGA의 데이터를 도표화시킨 도면이고, 도 4c는 본 발명에 따라 표면이 개질된 sulfonated S-20 분리막에 고분자 겔이 함침된 상태에서 온도특성을 알아보기 위하여 얻은 TGA의 데이터를 도표화시킨 도면이다.

[0043] TGA의 분석 결과 순수한 S-20 분리막의 경우 전형적인 폴리에틸렌의 TGA와 같이 400℃ 부근에서 분해가 시작되어 500℃가 넘어가면 완전 분해가 일어나는 그래프를 확인할 수 있다(도 4a).

[0044] Sulfonated S-20 분리막의 경우 3번의 분해가 일어났음을 확인할 수 있다. 처음 단계에서는 수분의 감소, 둘째 구간에서는 친수성 표면에 갇힌 수분의 증발, 그리고 마지막 단계에서는 고분자의 분해로 판단된다(도 4b).

[0045] 특히 본 발명에서 개발된 분리막은 100℃ 까지 기공에 갇혀 있는 물의 증발이 인상적이다. 이는 개질된 분리막이 매우 우수한 친수성으로 개질되었음을 의미함으로 접촉각 실험에서는 얻은 결과와도 일치한다. Sulfonated S-20 분리막에 고분자 겔이 함침된 경우는 100℃ 이후에 급격히 열분해가 일어남을 알 수 있다(도 4c).

[0046] - 분리막의 광학현미경 사진

[0047] 도 5a는 표면이 개질되지 않은 S-20 분리막의 광학현미경 사진이고, 도 5b는 본 발명에 따라 표면이 개질된 sulfonated S-20 분리막의 광학현미경 사진이다.

[0048] 겔(Gel)의 특성상 고체 시료를 대상으로 하는 scanning electron microscopy(SEM)을 얻을 수 없어, 광학현미경으로 관찰하였다.

[0049] x560의 배율로 측정하였으며, sulfonated S-20 분리막에는 겔 전해질이 고르게 함침된 것을 확인할 수 있다. 이러한 특성은 전극과 전해질의 분리막의 계면 특성 향상에 큰 도움을 줄 것이다.

[0050] - 이온전도도 특성

[0051] 하기 표 1을 참조하면, 표면이 개질된 sulfonated S-20 분리막의 경우가 월등히 우수한 이온전도도를 나타냄을 알 수 있다. 이는 표면이 친수성으로 개질이 되어 겔 전해질이 다공성 분리막 표면으로 잘 함침된 것을 의미한다.

[0052] 그러나 표면이 개질되지 않은 분리막의 경우 소수성으로 인하여 분리막 기공에 수용성 겔의 함침이 어려워 높은 저항을 나타냄을 알 수 있다.

[0053] 따라서 폴레올레핀계 분리막은 표면의 개질이 이온전도도 향상에 매우 중요함을 알 수 있다.

표 1

	S-20(PAAK/6M KOH(12%))	Sulfonated S-20/PAAK/6M KOH(12%)
이온전도도	$2.26 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$	$2.021 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$

[0055] 도 6은 S-20 분리막과 표면이 개질된 sulfonated S-20 분리막의 이온전도도를 나타낸 그래프이다. 도 6에서도 알 수 있듯이, 표면이 개질된 sulfonated S-20 분리막의 이온전도도가 S-20 분리막의 이온전도도보다 월등히 높아서 더욱 안정하게 사용할 수 있는 것이다.

[0056] - 기계적 물성

[0057] 본 발명에 따른 Sulfonated S-20의 분리막의 기계적 물성을 조사하여 표 2에 나타내었다. 유기계 초고용량 캐패시터 제조에 널리 사용되는 부직포계 Rayon분리막과 비교해보면 본 발명에 따른 Sulfonated S-20의 분리막이 기계적 물성이 월등하게 우수함을 알 수 있다. 이는 폴리에틸렌계 분리막의 고유 특성에 기인한 것으로 고분자 겔의 함침 여부에 차이가 없다. 이러한 기계적 물성은 초고용량 캐패시터의 성능개선과 제조공정 개선에 큰 도움을 줄 수 있다.

표 2

구분	Sulfonated S-20	Rayon
인장강도(Kg/mm ²)	14.5	10.9
과단시의 연신율(%)	112	5.83

[0058]

[0059]

- Cyclic Voltammetry

[0060]

도 7a 및 도 7b는 S-20 분리막과 sulfonated S-20 분리막의 주사속도에 따른 초고용량 캐패시터의 성능 특성을 나타낸 그래프이다.

[0061]

도 7a 및 도 7b에 나타난 바와 같이, 표면이 개질된 경우가 상대적으로 더큰 직사각형의 넓은 면적을 나타냄으로 에너지 저장 및 방출 특성이 매우 탁월함을 알 수 있다. 주사 속도가 증가함에 따라 이러한 경향은 더욱 두드러지게 나타남으로 표면 개질된 분리막이 고출력 분리막으로서 성능이 매우 우수함을 알 수 있다.

[0062]

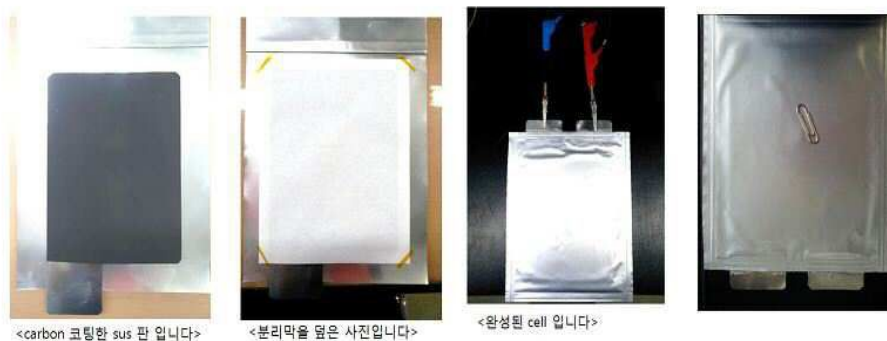
본 발명에서는 초고용량 캐패시터의 전해질 분리막으로서 2.021×10^{-2} S/cm 의 우수한 이온전도도와 기계적 물성을 갖는 전해질 분리막을 개발하였다. 안전성과 전기화학적 특성이 뛰어난 하드겔 전해액을 제조하기 위해 팽윤성 고분자인 칼륨염(potassium salt)를 사용한 PAAK과 6 M KOH를 사용하였으며, PAAK의 농도에 변화에 따른 물성을 연구하였다. 또한 표면특성이 소수성인 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 계열의 분리막의 표면특성을 산성 알돌축합물(acidic aldol condensation)을 이용하여 친수성(hydrophilic) 혹은 양쪽 친매성(amphiphilic)의 표면 특성으로 변화시킨 후 이 분리막에 제조한 PAAK 겔 전해질을 함침시켜 전기화학적 특성이 매우 우수한 전해질 분리막을 개발하였다.

[0063]

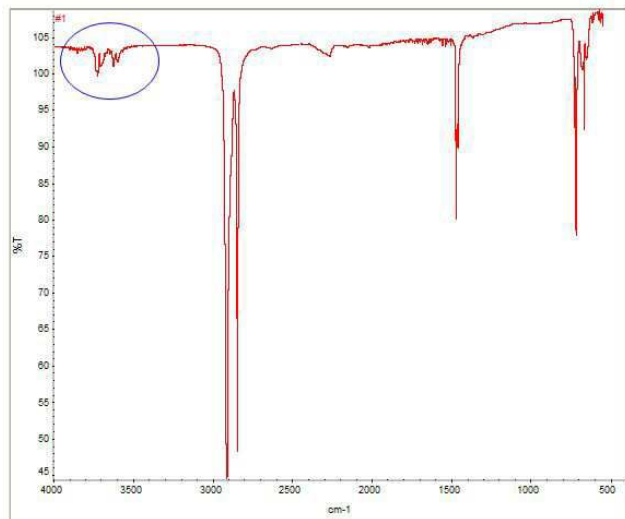
이상, 본 발명을 바람직한 실시 예를 사용하여 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시 예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허 청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.

도면

도면1

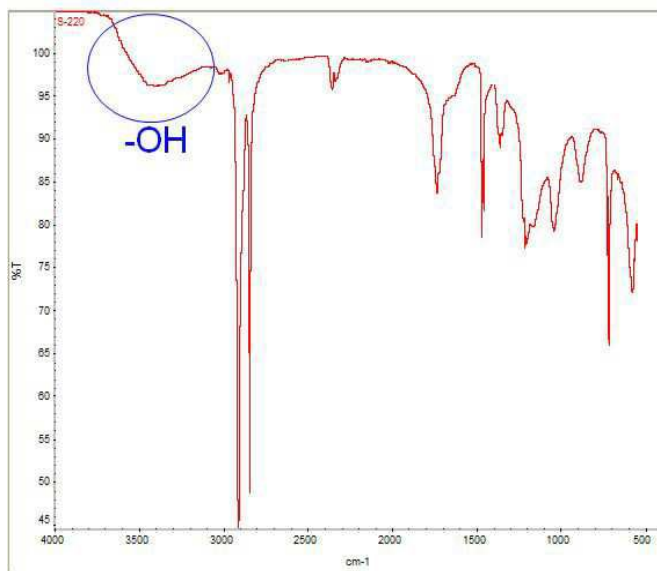


도면2a



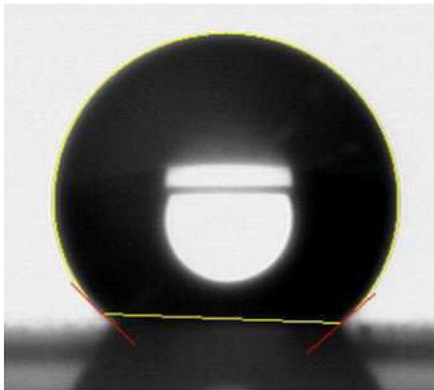
S-20 separator

도면2b



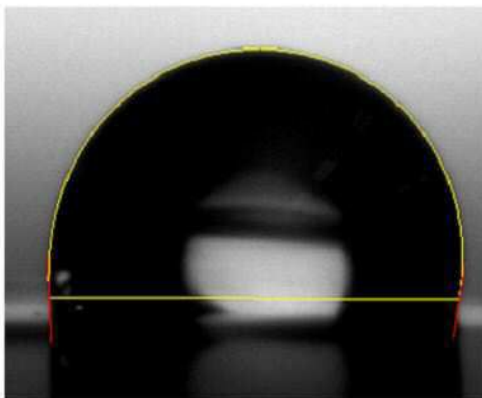
Sulfonated S-20 separator

도면3a



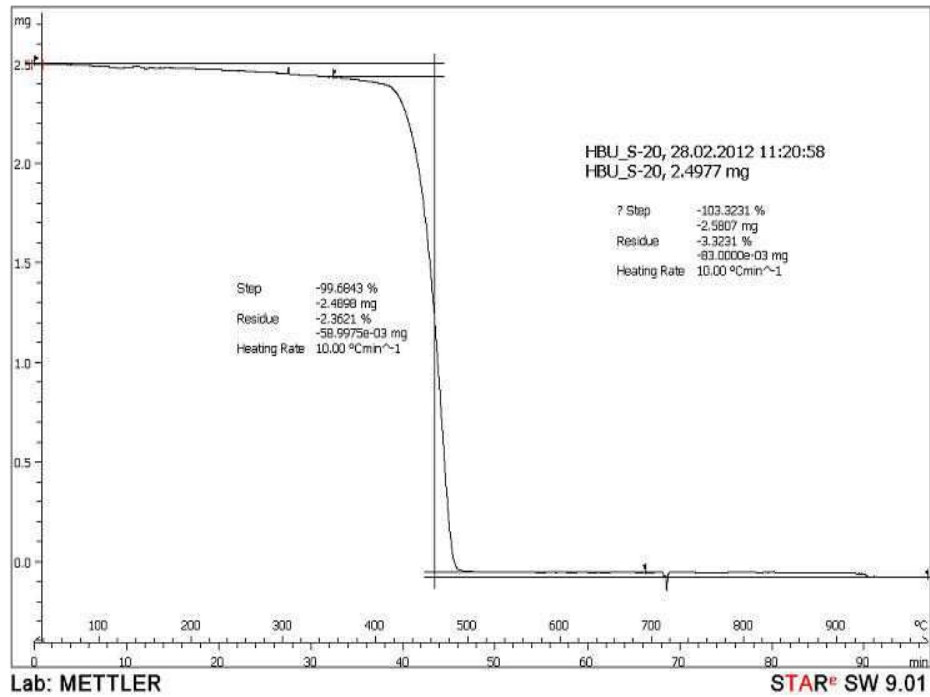
< 표면 개질되지 않는 S-20의 접촉각 >

도면3b



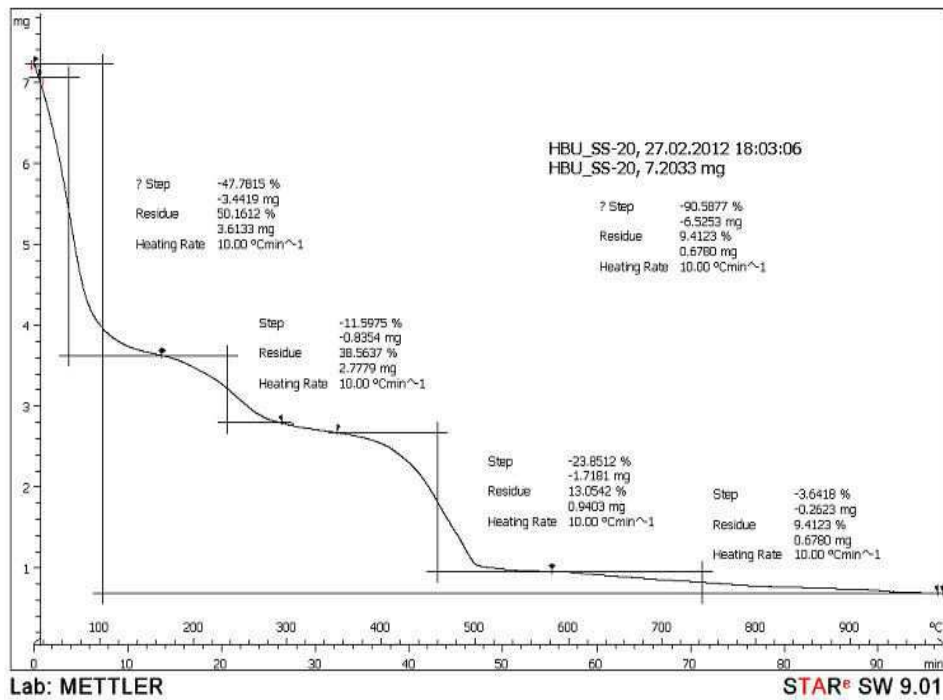
< Sulfonated S-20 분리막의 접촉각 >

도면4a



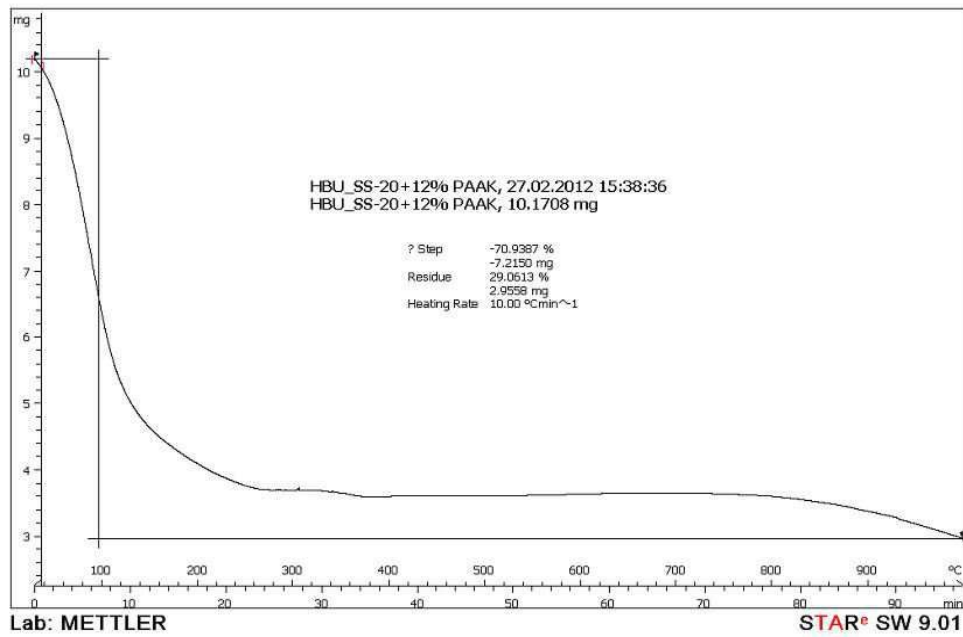
< (A) S-20 분리막 >

도면4b



< (B) Sulfonated S-20 >

도면4c



< C) sulfonated S-20 /12 wt.% PAAK/6 M KOH >

도면5a



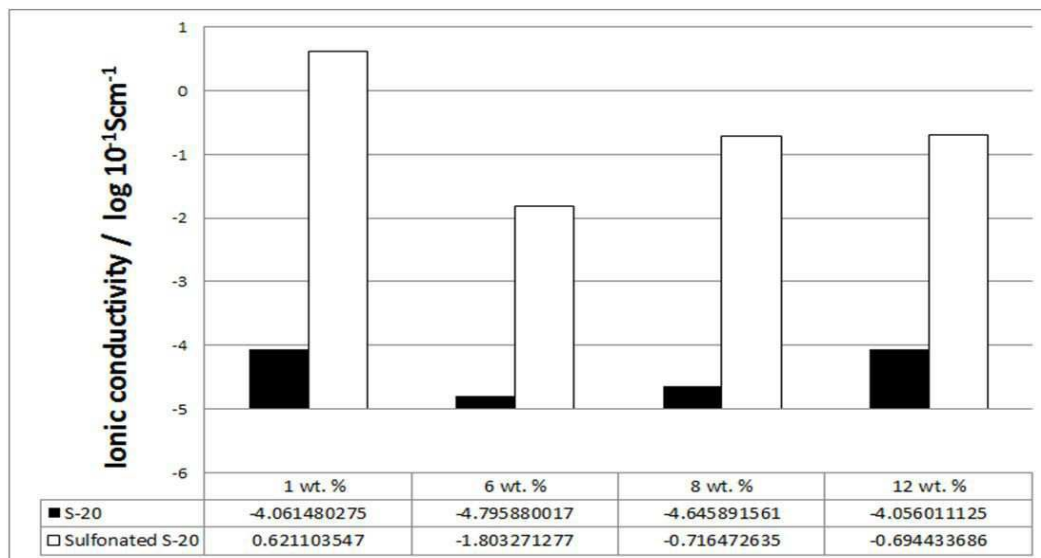
< S-20/PAAK/6 M KOH>

도면5b

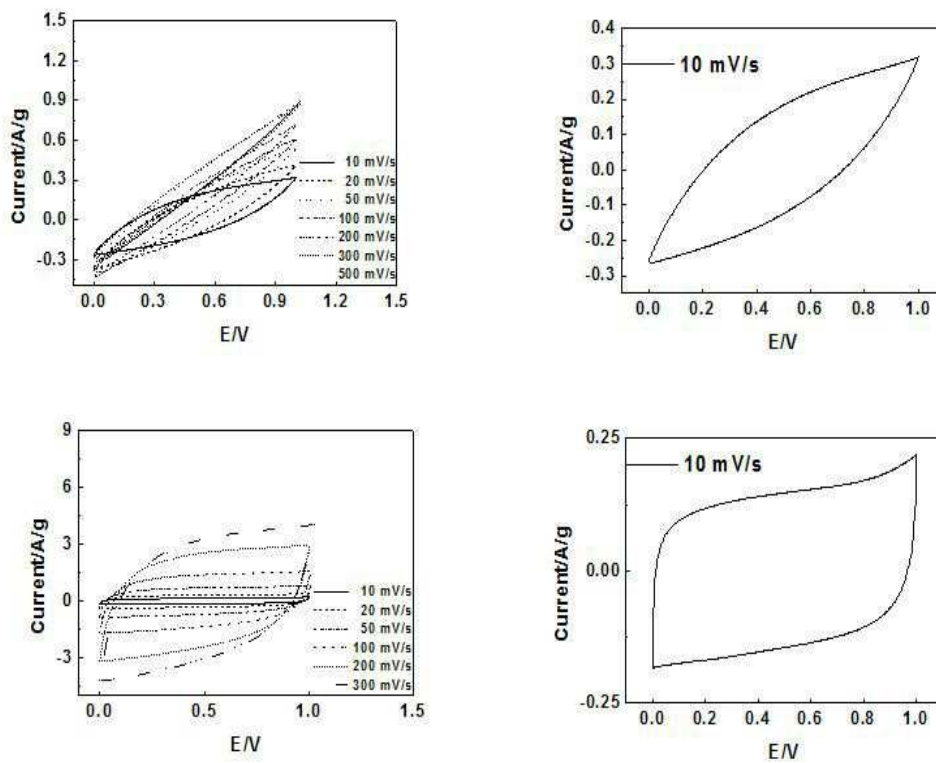


<Sulfonated S-20/PAAK/6M KOH(12%)>

도면6



도면7a



< 상 좌우: S-20 분리막, 하 좌우: Sulfonated S-20 분리막 >

도면7b

