



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0073191
(43) 공개일자 2015년06월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/12 (2006.01) *H01G 11/32* (2013.01)
H01G 11/44 (2013.01) *H01G 9/04* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01B 31/12 (2013.01)
H01G 11/32 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7012731
- (22) 출원일자(국제) 2013년10월11일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2015년05월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2013/064508
- (87) 국제공개번호 WO 2014/062498
국제공개일자 2014년04월24일
- (30) 우선권주장
13/654,779 2012년10월18일 미국(US)

- (71) 출원인
코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트
플라자
- (72) 발명자
가드카리, 키쇼르 푸루쇼타
미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 웨스턴 레인
120
리우, 지아
미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 월드스톤 레
인 3441
- (74) 대리인
청운특허법인

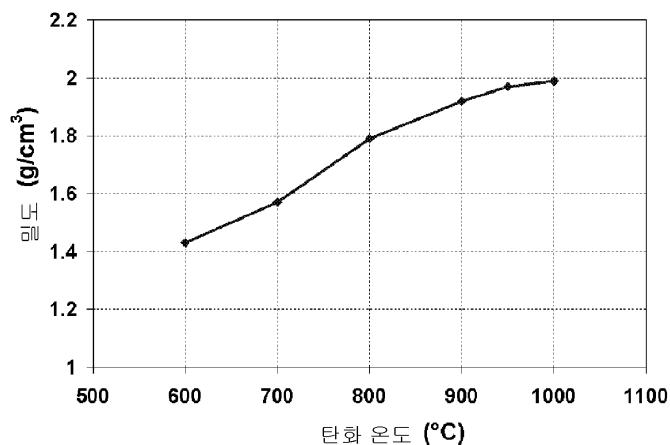
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 무정형 활성탄 물질 및 이의 제조방법

(57) 요 약

무정형 활성탄 물질을 제조하기 위한 방법은 부분적으로-치밀한 무정형 탄소를 형성하기 위해 효과적인 온도로 탄소 전구체를 가열하는 단계, 및 무정형 활성탄을 제조하기 위해 부분적으로-치밀한 무정형 탄소를 활성화시키는 단계를 포함한다. 상기 무정형 탄소의 효과적인 활성화를 가능하게 하기 위하여, 탄화는, 활성화 전, 상기 무정형 탄소에 대한 최대 밀도의 85% 내지 99%의 밀도를 갖는, 무정형 탄소 물질을 제조하도록 조절된다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류

H01G 11/44 (2013.01)

H01G 9/058 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

탄소 전구체를 제공하는 단계;

상기 탄소 전구체를 부분적으로-치밀한 무정형 탄소를 형성하기 위해 효과적인 온도로 가열하는 단계; 및

상기 부분적으로-치밀한 무정형 탄소를 무정형 활성탄을 제조하기 위해 활성화시키는 단계를 포함하고, 여기서 상기 부분적으로-치밀한 무정형 탄소는 활성화 전에 무정형 탄소에 대해 최대 밀도의 85% 내지 99%의 밀도를 갖는 무정형 활성탄을 제조하는 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 탄소 전구체는 밀가루, 호두가루, 옥수수 가루, 옥수수 녹말, 쌀가루, 감자 가루, 비트, 수수, 대두, 보리 및 면으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 무정형 활성탄을 제조하는 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 무정형 탄소는 활성화 전에 상기 무정형 탄소에 대한 최대 밀도의 88%를 초과하는 밀도를 갖는, 무정형 활성탄을 제조하는 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 무정형 탄소는 활성화 전에 상기 무정형 탄소에 대한 최대 밀도의 98% 미만의 밀도를 갖는, 무정형 활성탄을 제조하는 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 무정형 탄소는 활성화 전에 상기 무정형 탄소에 대한 최대 밀도의 88% 및 98% 사이의 밀도를 갖는, 무정형 활성탄을 제조하는 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 탄소 전구체는 800°C 내지 950°C의 온도로 가열되는, 무정형 활성탄을 제조하는 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 탄소 전구체는 900°C 내지 950°C의 온도로 가열되는, 무정형 활성탄을 제조하는 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 무정형 탄소의 밀도는 활성화 전에 1.75 g/cm³ 내지 2.1 g/cm³인, 무정형 활성탄을 제조하는 방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 활성화 단계는:

상기 무정형 탄소와 무기 화합물을 혼합시켜 혼합물을 형성하는 혼합 단계;

상기 혼합물을 예비-활성탄을 형성하기 위해 300°C 내지 1000°C의 온도로 가열하는 단계; 및

상기 예비-활성탄으로부터 무기 화합물을 제거하여 무정형 활성탄을 형성시키는 제거 단계를 포함하는, 무정형 활성탄을 제조하는 방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 무기 화합물은 수산화 알칼리, 염화 알칼리, 인산, 염화 칼슘, 및 염화 아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 무정형 활성탄을 제조하는 방법.

청구항 11

청구항 9에 있어서,

상기 무기 화합물을 제거하는 작용은 용매에서 상기 예비-활성탄 물질을 헹구는 단계를 포함하는, 무정형 활성탄을 제조하는 방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 용매는 물인, 무정형 활성탄을 제조하는 방법.

청구항 13

청구항 1의 방법에 따라 제조된 무정형 활성탄.

청구항 14

적어도 하나의 전극을 갖는 전기화학적 이중층 캐패시터 (EDLC)에 있어서, 상기 적어도 하나의 전극은 청구항 1의 방법에 따라 제조된 무정형 활성탄 물질을 포함하는 전기화학적 이중층 캐패시터 (EDLC).

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2012년 10월 18일자에 출원된 미국 특허출원 제13/654,779호의 우선권을 주장하고, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0002] 본 개시는 무정형 활성탄, 어떤 구현 예에 있어서, 이러한 무정형 활성탄을 함유하는 탄소-계 전극의 형성 방법에 관한 것이다. 본 개시는 또한 탄소-계 전극을 포함하는 고출력 밀도 에너지 저장 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 전기 에너지 저장은 전기/하이브리드 자동차, 휴대용 전자 장치, 및 다른 전력 시스템과 같은 많은 적용에 적용될 수 있다. 다양한 종류의 배터리는 다수의 전기 저장 적용에서 사용되어 왔다. 울트라캐패시터 (ultracapacitor) 또는 수퍼캐패시터 (supercapacitor)로 또한 알려진, 전기화학 이중층 캐패시터 (Electrochemical double layer capacitors) (EDLCs)는, 특히 고출력 및 긴 사이클 수명을 요구하는 적용에서, 배터리에 대한 대안으로 부각되었다. EDLC에서 에너지 저장은 고체 표면 및 전해질 사이의 계면에서 전기화학 이중층에 전하 (electrical charges)를 분리 및 저장시켜 달성된다. 가끔 활성탄 또는 나노다공성 탄소로서 또한 알려진, 활성탄 물질은, 이들의 상대적으로 넓은 표면적, 우수한 전기 및 이온 전도도, 우수한 화학적 안정성, 및 저가에 기인하여 EDLCs에서 가장 널리 사용되는 물질이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 따라서, 개선된 전기화학적 특성을 갖는 활성탄 물질에 대한 요구가 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 개시의 개념은 무정형 활성탄 물질에 일반적으로 적용가능하다. 하나의 구현 예에 따르면, 무정형 활성탄을 제조하기 위한 방법은 탄소 전구체를 제공하는 단계, 상기 탄소 전구체를 부분적으로-치밀한 무정형 탄소를 형성하기 위해 효과적인 온도로 가열하는 단계, 및 상기 부분적으로-치밀한 무정형 탄소를 무정형 활성탄을 제조하기 위해 활성화시키는 단계를 포함한다. 활성화 전, 상기 부분적으로-치밀한 무정형 탄소는 상기 무정형 탄소에 대한 최대 밀도의 85% 내지 99%의 밀도를 갖는다. 구현 예에 있어서, 활성화 전에 상기 무정형 탄소는 최대 밀도의 88%를 초과하지만 98% 미만의 밀도를 갖는다. 이러한 부분적으로-치밀한 무정형 탄소는 800°C 내지 950°C의 온도에서 탄소 전구체를 가열시켜 형성될 수 있다. 상기 부분적으로-치밀한 무정형 탄소의 대표 밀도는 1.75 g/cm³ 내지 2.1 g/cm³이다.

[0006] 본 개시의 또 다른 구현 예에 따르면, 전기화학 이중층 캐패시터 (EDLC)는 적어도 하나의 탄소-계 전극을 포함하고, 여기서 상기 전극은 여기서 개시된 바와 같은 무정형 활성탄 물질을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0007] 본 개시의 특별한 구현 예의 하기 상세한 설명은 첨부된 도면과 연관하여 읽을 때 가장 잘 이해될 수 있고, 여기서 동일한 구조는 동일한 참조 번호로 나타낸다:

도 1은 탄소 전구체의 온도-의존 밀도 프로파일을 나타낸다.

도 2는 도 1의 무정형 탄화 물질로부터 제조된 활성화된 무정형 탄소의 온도-의존 비정전용량 (specific capacitance) 프로파일을 나타낸다.

도 3은 여기서 기재된 바와 같은 무정형 활성탄을 갖는 적어도 하나의 탄소-계 전극을 포함하는 버튼 전지 울트라캐패시터를 나타낸다.

도 4는 탄소 전구체의 온도-의존 밀도 프로파일의 실험 결과를 나타낸다.

도 5는 도 4의 무정형 탄소로부터 제조된 활성화된 무정형 탄소의 온도-의존 비정전용량 프로파일의 실험적 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 하나 이상의 구현 예에 따른, 무정형 활성탄을 제조하기 위한 방법은, 부분적으로-치밀한 부정형 탄소를 형성하기 위해 효과적인 온도에서 탄소 전구체를 가열하는 단계 및 그 다음 무정형 활성탄을 제조하기 위해 상기 부분적으로-치밀한 무정형 탄소를 활성화시키는 단계를 포함한다. 탄화의 결과로서, 상기 부분적으로-치밀한 무정형 탄소는 상기 무정형 탄소 물질의 최대 밀도의 85% 내지 99%의 밀도를 갖는다. 여기서 사용된 바와 같이, 탄소에 대한 최대 밀도는 질소에서 2시간 동안 1000°C에서 열 처리 후 측정된 밀도로서 정의된다. 상기 탄소 전구체의 탄화는 명시된 기간 동안 탄화 온도에서 전구체를 가열시켜 수행될 수 있다.

[0009] 다양한 구현 예에 있어서, 상기 탄소 전구체는 밀가루, 호두 가루, 옥수수 가루, 옥수수 녹말, 쌀가루, 및 감자 가루와 같은, 식용 곡류로부터 유래될 수 있다. 다른 탄소 전구체 물질은 비트, 수수, 대두, 보리 및 면을 포함한다. 상기 탄소 전구체 물질은 유전자 조작을 하였거나 또는 하지 않은 곡류 또는 식물로부터 유래될 수 있다.

[0010] 대표적인 탄소 전구체 물질은 밀가루이다. 밀가루는, 밀 식물의 씨앗인, 밀 커넬 (kernels)을 밀링하여 유래된다. 밀 커넬은 세 가지 주요 부분을 갖는다: 배유 (endosperm), 배종 (germ), 및 밀기울 (bran). 통 밀가루는 상기 커넬의 모든 세 부분을 함유하는 반면, 백 밀가루는 상기 배유로부터 밀링된다.

[0011] 조성적으로, 밀가루는, 비록 부가적인 성분이 자연적으로 존재할지라도, 대부분 녹말을 함유한다. 팔호 내에 제공된 대략 퍼센트로, 밀 가루에서 주성분은, 녹말 (68-76%), 단백질 (6-18%), 수분 (11-14%), 겉 (2-3%), 지

질 (1-1.5%), 채 (<0.5%) 및 당 (< 0.5%)이다.

[0012] 녹말은 밀가루의 대부분을 구성한다. 녹말이 "적다고" 고려된, 빵 가루조차도, 조합된 모든 다른 성분보다 더 많은 녹말을 함유한다. 녹말은 통상적으로 작은 알갱이 (grain) 또는 과립 (granule)으로 가루에 존재한다. 단백질 덩어리는 녹말 과립과 서로 결합하고, 배유 내에서 이들을 수용한다. 글루테닌 (Glutenin) 및 글리아딘 (gliadin)인, 글루텐-형성 단백질은, 통상적으로 배유 내에 단백질의 약 80%를 구성한다. 밀가루에서 다른 단백질은 아밀라제, 프로테아제 및 리파아제와 같은 효소를 포함한다. 녹말 이외에 가루에서 다른 탄수화물은 검, 구체적으로 펜토산 검 (Pentosan gums)을 포함한다. 펜토산 검은 용해성 식이 섬유의 공급원이다. 지질은 오일 및 유화제를 포함하고, 채는, 철, 구리, 칼륨, 나트륨, 및 아연을 포함할 수 있는, 무기 물질 (무기염)을 포함한다.

[0013] 일반적으로, 탄소 전구체는 효과적인 기간 동안 효과적인 온도에서 가열되어 무정형 탄소로 전환될 수 있다. 탄화 온도는 일반적으로, 후술하는 온도들 중 어느 사이의 어떤 온도 범위를 포함하는 약 600, 700, 800, 850, 900, 925, 950, 975 또는 1000°C와 같은, 약 600°C 내지 1000°C 사이에서 변화될 수 있다.

[0014] 상기 탄소 전구체는, 도 1에서 나타낸 바와 같은, 온도-의존 밀도 프로파일을 가질 수 있다. 상기 탄소 전구체의 온도-의존 밀도 프로파일은 탄화 온도의 함수에 따른 상기 탄소 전구체로부터 제조된 최종 무정형 탄소의 밀도를 나타낸다.

[0015] 도 1을 참조하여 예시된 바와 같이, 탄소 전구체의 온도-의존 밀도 프로파일 (102)은 수직축 (110)이 탄소 전구체로부터 제조된 무정형 탄소의 밀도에 상응하고, 수평축 (110)이 탄소 전구체를 무정형 탄소로 전환시키기 위해 사용된 탄화 온도와 상응하는 경우를 나타낸다. 상기 온도-의존 밀도 프로파일 (102)은 상기 탄소 전구체로부터 제조된 탄소의 최대 밀도에 상응하는 점근선 (asymptote) (104)를 가질 수 있다. 예를 들어, 대부분의 탄소-함유 물질의 점근선은, 그라파이트의 대략적인 밀도인, 약 2.2 g/cm³에 놓인다.

[0016] 도 1 및 2를 참조하면, 상기 온도-의존 밀도 프로파일 (102) 상에 예비-점근선 (pre-asymptotic) 비정전용량 파괴점 (breakdown point) (106)은 확인될 수 있다. 본 개시의 개념을 정의하고 설명하는 목적을 위하여, 온도-의존 밀도 프로파일 (102) 상에 예비-점근선 비정전용량 파괴점 (106)은 탄소 전구체 물질로부터 제조된 최종 무정형 활성탄 물질의 비정전용량이 탄화 온도의 증가에 따라 비정전용량에서 감소를 겪는 곳을 넘어서는 지점인 것에 주의된다.

[0017] 도 2는 도 1의 동일한 무정형 탄화 물질로부터 제조된 활성화된 무정형 탄소 물질의 온도-의존 비정전용량 프로파일 (202)를 나타낸다. 수직축 (210)은 무정형 활성탄 물질의 비정전용량에 상응하고, 수평축 (212)은 상기 탄소 전구체 물질을 무정형 탄화 물질로 전환시키기 위해 사용되는 탄화 온도에 상응한다. 도 1에서 탄소 전구체 물질의 예비-점근선 비정전용량 파괴점 (106)은 탄화 온도의 증가에 따라 비정전용량에서 상응하는 감소에 의해 한정될 수 있다. 도 1에 있어서, 최대 유효 탄화온도 T₁은 확인된다.

[0018] 상기 예비-점근선 비정전용량 파괴점 (106)은 온도-의존 비정전용량 프로파일 (202)의 도움없이 확인될 수 있다. 예를 들어, 상기 예비-점근선 비정전용량 파괴점 (106)은 무정형 활성탄 물질의 밀도, 또는 무정형 활성탄을 형성하기 위해 사용된 탄화 온도와 같은, 그러나 이에 제한되지 않는, 측정가능한 물리적 특성에 의해 결정될 수 있다.

[0019] 구현 예에 있어서, 상기 예비-점근선 비정전용량 파괴점 (106)은 명시된 탄화 온도에 상응하는 온도-의존 밀도 프로파일 (102) 상의 지점으로서 확인될 수 있다. 예를 들어, 상기 예비-점근선 비정전용량 파괴점 (106)은 약 800°C, 850°C, 875°C, 900°C, 925°C 또는 950°C과 같은, 약 800°C 및 약 950°C 사이의 온도, 또는 전술된 어떤 온도들 사이의 온도 범위에 상응하는 온도-의존 밀도 프로파일 (102) 상에서 점으로 확인될 수 있다. 하나의 예로서, 상기 예비-점근선 비정전용량 파괴점 (106)은 약 900°C 및 약 950°C 사이의 온도에 상응하는 온도-의존 밀도 프로파일 (102) 상의 어떤 지점으로 확인될 수 있다.

[0020] 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 예비-점근선 비정전용량 파괴점 (106)은 탄소 전구체로부터 제조된 무정형 탄소의 명시된 밀도에 상응하는 온도-의존 밀도 프로파일 (102) 상의 지점으로 확인될 수 있다. 하나의 실시 예에 있어서, 상기 예비-점근선 비정전용량 파괴점 (106)은 1.75, 1.8, 1.85, 1.9, 1.95, 2.0, 2.05 또는 2.1 g/cm³과 같은, 약 1.75 g/cm³ 및 2.1 g/cm³ 사이, 또는 전술된 밀도의 어떤 값들 사이의 어떤 밀도 범위 상의 지점으로 확인될 수 있다. 또 다른 실시 예로서, 상기 예비-점근선 비정전용량 파괴점 (106)은 약 1.8 및 2.0 g/cm³ 사이 또는 약 2.0 및 2.1 g/cm³ 사이의 밀도에 상응하는 온도-의존 밀도 프로파일 (102) 상의 지점으로 확인될 수 있다. 또 다른 예에 있어서, 상기 예비-점근선 비정전용량 파괴점 (106)은 약 1.79 내지 1.97 g/cm³의 무정형

탄소 밀도에 상응하는 온도-의존 밀도 프로파일 (120) 상의 지점으로 확인될 수 있다.

[0021] 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 예비-접근선 비정전용량 파괴점 (106)은 무정형 탄소 물질의 최대 밀도에 비례하는 무정형 탄소 밀도에 상응하는 온도-의존 밀도 프로파일 (102) 상의 지점으로 확인될 수 있다. 예를 들어, 상기 예비-접근선 비정전용량 파괴점 (106)은 이의 최대 밀도의 85% 내지 99%인 밀도를 갖는 무정형 탄소에 상응할 수 있다. 하나의 예로서, 상기 예비-접근선 비정전용량 파괴점 (106)은 이의 최대 밀도의 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 또는 99%인 밀도를 갖는 무정형 탄소에 상응하는 온도-의존 밀도 프로파일 (102) 상의 지점으로 확인될 수 있다.

[0022] 인식하고 있는 바와 같이, 상기 예비-접근선 비정전용량 파괴점 (106)은 상기 무정형 탄소 물질로부터 제조된 활성화된 무정형 탄소 물질에 대한 비정전용량에서 감소의 시작에 상응하는 온도-의존 밀도 프로파일 상의 지점으로 확인될 수 있다. 비정전용량의 감소에 상응하는 탄화 온도는, 도 2에서 나타낸 바와 같은, 온도-의존 비정전용량 프로파일 상에서 확인될 수 있다. 이러한 확인 방법 단계는, 이러한 상황에 있어서 이론값이 아닌 측정값인, 상기 예비-접근선 비정전용량 파괴점 (106)의 정의에 일치한다.

[0023] 상기 온도-의존 밀도 프로파일 (102) 상에 예비-접근선 비정전용량 파괴점 (106)에 상응하는 표적 탄화 온도는 확인될 수 있다. 상기 표적 탄화 온도는 온도-의존 밀도 프로파일 (102) 상에 온도 T_1 또는 T_1 미만의 온도 값일 수 있다.

[0024] 하나의 구현 예에 있어서, 상기 무정형 탄소는 T_1-T_0 의 온도에서 탄소 전구체를 가열하여 형성될 수 있고, 여기서 T_0 는 무정형 탄소 물질을 형성하기에 충분한 시간 동안, 0, 5, 10, 50, 100, 또는 200°C와 동일할 수 있다. 예를 들어, 탄소 전구체 물질은 상기 예비-접근선 비정전용량 파괴점보다 50°C 또는 100°C 아래인 표적 온도에서 가열될 수 있다. 상기 예비-접근선 비정전용량 파괴점에 상응하는 최대한의 온도로 상기 탄화 온도를 제한하여, 높은 비정전용량을 갖는 활성탄을 형성하는 것이 가능하다. 상기 탄화를 조절하여, 활성화하기 쉬운 부분적으로-치밀한 무정형 탄소를 제조하는 것이 가능하다. 너무 낮은 탄화 온도에서 제조된 무정형 탄소는, 활성화 공정 및/또는 최종 활성탄의 특성에 악영향을 미치는, 탄소 전구체로부터 잉여 작용기 또는 모이어티 (moieties)를 함유하는 반면, 너무 높은 탄화 온도에서 제조된 무정형 탄소는 활성화에 저항하는 단단하고, 치밀한 구조일 수 있다.

[0025] 상기 무정형 탄소 물질을 형성하기에 충분한 시간은 변화될 수 있고, 다른 구현 예는 변화하는 가열 및 냉각 속도를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 탄화 가열 시간은 약 30분, 또는 1, 2, 4 또는 짧지어 8시간일 수 있다. 상기 탄화는 N₂, Ar, 및/또는 He과 같은, 그러나 이에 제한되지 않는, 가스의 존재하에서 수행될 수 있다. 하나의 구현 예에 있어서, 상기 무정형 탄화 물질은 약 2시간 동안 약 T_1 의 최대 가열 온도로 150°C/h의 가열 속도에서 상기 탄소 전구체를 가열시켜 제조되고, 그 다음 자연 냉각에 의해 최종 탄소 물질의 온도를 실온으로 감소시킨다.

[0026] 활성화 전이지만 탄화 이후에, 상기 무정형 탄소 물질은 더욱 가공될 수 있는데, 예를 들어, 상기 무정형 탄소 물질은 미세 분말로 으깨지거나 또는 밀링될 수 있다. 하나의 구현 예에 있어서, 상기 무정형 탄소는 20 microns 미만, 예를 들어, 약 5 microns와 같은, 약 2 내지 15 또는 약 5 내지 10 microns의 평균 입자 크기로 가공될 수 있다.

[0027] 화학적 활성화 공정은 무정형 활성탄을 형성하기 위해 사용될 수 있다. 상기 무정형 탄소를 활성화시키는 단계는 일반적으로 혼합물을 형성하기 위해 무기 화합물과 무정형 탄소를 혼합시키는 단계, 상기 무기 화합물 및 무정형 탄소사이의 반응을 가능하게 하고 및/또는 상기 무기 화합물을 상기 무정형 탄소로 혼입시키기 위해 상기 혼합물을 가열하는 단계, 및 침투된 탄소로부터 무기 화합물을 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 가열 전에, 상기 혼합물을 상기 무정형 탄소의 구조로 상기 무기 화합물의 혼입을 허용하기 위한 효과적인 시간 동안 숙성, 즉, 0.5, 1, 2, 4, 8 이상의 시간 동안 (예를 들어, 0.5 내지 8 시간) 숙성할 수 있다. 선택적으로 숙성된 혼합물은 미리 결정된 시간 (예를 들어, 0.5, 1, 2, 4, 8 이상의 시간) 동안 약 600°C 내지 900°C (예를 들어, 600, 650, 700, 750, 800, 850 또는 900°C)의 온도에서 가열될 수 있고, 그 다음 냉각된다.

[0028] 상기 무기 화합물은 수산화 알칼리, 탄산염, 중탄산염, 또는 염화물 (예를 들어, NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, NaHCO₃, KHCO₃, NaCl, KCl), 인산, 또는 CaCl₂ 또는 ZnCl₂와 같은 다른 적절한 염을 포함할 수 있다.

[0029] 상기 무정형 탄소 및 무기 화합물은 어떤 적절한 비율로 조합될 수 있다. 중량 퍼센트로 표시되는, 무정형 탄

소 대 무기 화합물의 비는 약 10:1 내지 1:10의 범위일 수 있다. 비-제한, 대표적인 비는 9:1, 8:1, 7:1, 6:1, 5:1 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8 및 1:9를 포함한다.

[0030] 혼합, 가열, 및 냉각의 작용 후에, 그 내부에 혼입된 무기 화합물을 갖는 탄소 물질은 무기 화합물을 제거하기 위해 용매로 행구어질 수 있다. 상기 무기 화합물을 추출하기 위한 바람직한 용매는 물이다. 선택적으로, 추출 용매는 산을 포함할 수 있다. 상기 무기 화합물을 제거하기 위한 하나의 공정은 물 및 산으로 탄소를 연속하여 행구는 단계를 포함한다. 상기 무기 화합물을 제거하기 위한 또 다른 공정은 수성 산 혼합물(예를 들어, 산 및 물의 혼합물)로 상기 탄소를 행구는 단계를 포함한다. 상기 추출 동안 사용된 산은 염산, H_2SO_4 , H_3PO_4 , 및/또는 다른 산을 포함할 수 있다. 상기 무기 화합물을 추출하는 공정은 다공성, 활성 탄소 물질을 형성하고, 상기 기공은 상기 무기 화합물에 의해 이미 채워진 부피에 의해 한정된다. 본 개시는 전술된 방법 중 어떤 하나에 따라 만들어지진 다공성 활성탄 물질에 관한 것이다.

[0031] 활성화 후에, 상기 활성탄 물질은 불활성 가스(예를 들어, N_2 , Ar, He, 등), 환원 가스(예를 들어, H_2) 또는 가스 혼합물로 퍼지될 수 있는 가열로에서 약 300°C 및 약 1000°C 사이 범위의 온도로 가열시켜 더욱 처리될 수 있다. 이론에 의한 제한되는 것을 원하지는 않지만, 후-활성화 가열 단계는, 예를 들어, 상기 활성탄 표면으로부터 산소-함유 작용기를 제거시켜 상기 활성탄에서 산소 함량을 감소시키는데 사용될 수 있는 것으로 믿어진다.

[0032] 다양한 실시 예에 있어서, 밀가루는 질소로 퍼지된 레토르트 가열로(retort furnace)에서 탄화된다. 각 샘플에 대하여, 상기 가열로 온도는 150°C/hr의 램프 속도로 실온으로부터 탄화 온도로 증가되고, 2시간 동안 탄화 온도에서 유지되며, 그 다음 70°C로 자연스럽게 냉각된다. 하기 데이터에 보고된 바와 같이, 각 샘플에 대한 탄화 온도는 600, 700, 800, 900, 950 및 1000°C이다. 상기 탄소는 가열로부터 제거되고, 약 5 microns의 평균(d_{50}) 입자 크기를 갖는 미세 분말로 밀링된다.

[0033] 상기 탄소 분말은 1:2.2 (w/w)의 비로 KOH 분말(Sigma-Aldrich Cat. No. 06103)과 혼합된다. 상기 탄소-KOH 혼합물은 질소로 퍼지된 레토르트 가열로에서 활성화된다. 활성화 단계 동안, 상기 가열로 온도는 150°C/hr의 램프 속도로 실온으로부터 750°C로 증가되고, 2시간 동안 750°C에서 유지되며, 및 그 다음 100°C로 자연스럽게 냉각시킨다. 활성화 사이클 이후에, 수증기는 3시간 동안 수 육조를 통해 N_2 가스를 버블링시켜 가열로에 도입되고, 그 다음 상기 가열로는 70°C로 자연스럽게 냉각된다.

[0034] 최종 탄소 물질은, 여과물의 pH가 중성이 될 때까지, 연속적으로, 탈-이온수, 수성 HCl 용액, 및 탈-이온수를 사용하여 세척 및 여과된다. 따라서 제조된 활성탄은 형성 가스(N_2 에서 1% H_2)로 퍼지된 레토르트 가열로에서 열 처리된다. 후-활성화 열 처리를 위해, 상기 가열로 온도는 150°C/hr의 램프 속도로 실온으로부터 675°C로 증가되고, 2시간 동안 675°C로 유지되며, 및 그 다음 실온으로 자연스럽게 냉각된다.

[0035] 본 개시는 또한 여기에서 기재된 무정형 활성탄 물질을 포함하는 적어도 하나의 탄소-계 전극을 포함하는, 전기 화학 이중층 캐패시터(EDLC)와 같은, 전기화학 장치에 관한 것이다.

[0036] 일반적으로, 울트라캐패시터는 젤리 롤 디자인(jelly roll design), 각기둥(prismatic) 디자인, 허니컴 디자인, 또는 다른 적절한 형상을 가질 수 있다. 본 개시에 따라 만들어진 탄소-계 전극은 탄소-탄소 울트라캐패시터 또는 하이브리드 울트라캐패시터로 혼입될 수 있다. 탄소-탄소 울트라캐패시터에 있어서, 전극 모두는 탄소-계 전극이다. 하이브리드 울트라캐패시터에 있어서, 상기 전극 중 하나는 탄소-계이고, 다른 전극은 산화 납, 산화 루테늄, 수산화 니켈, 또는 전도성 중합체(예를 들어, 파라플루오로페닐-티오펜)과 같은 또 다른 물질과 같은 의사 전기용량 물질(pseudo capacitive material)일 수 있다.

[0037] 통상적인 전기 이중층 캐패시터(EDLC)에 있어서, 한 쌍의 탄소-계 전극은 다공성 분리막에 의해 분리되고, 상기 전극/분리막/전극 스택은 액체 유기 또는 무기 전해질로 스며든다. 상기 전극들은 다른 첨가제(예를 들어, 바인더)와 혼합된 활성탄을 포함하고, 박형 시트로 소형화되며, 전도성 금속 전류 집전체 백킹(backing)에 적층된다.

[0038] 사용 동안, 전기 이중층은 대립 전극 상에 축적되는 저장된 전하(stored charge)를 통해 형성될 수 있다. 상기 전기 이중층에 저장된 전하의 양은 캐패시터의 달성가능한 에너지 밀도 및 전력 밀도에 영향을 준다.

[0039] 또 다른 구현 예에 따르면, 전기화학 전지는 무정형 활성탄, 다공성 분리막, 및 한 쌍의 전기 전도성 기판을 포함하는 제1 전극을 포함하고, 여기서 상기 다공성 분리막은 제1 전극 및 제2 전극 사이에 배치되며, 상기 제1

및 제2 전극 각각은 각각의 전기 전도성 기판과 전기적으로 접촉한다.

[0040] 울트라캐패시터의 성능 (에너지 및 전력 밀도)는 전극을 구성하는 활성탄 물질의 특성에 크게 의존한다. 궁극적으로, 상기 무정형 활성탄의 특성은, 탄소 원자의 구조적 순서, 상기 활성탄의 다공성 및 기공 크기 분포, 질소, 산소 및 다른 불순물의 함량, 및 탄소-계 전극에 혼입된 경우 무정형 활성탄의 전기 특성을 평가하여 추정할 수 있다. 연관된 전기 특성은 면적-비저항 (area-specific resistance) 및 부피 정전용량 (volumetric capacitance)을 포함한다.

[0041] 도 3을 참조하면, 상기 활성탄의 전기 특성을 평가하기 위해 사용된 버튼 전지 캐패시터 (500)는 전극 물질의 시트로부터 탄소 전극 (532, 534)를 편창시켜 형성될 수 있다. 분리막 (540)은 동일한 탄소 전극들 (532, 534) 사이에 놓일 수 있고, 차례로, 두 개의 전도성 탄소-코팅된 알루미늄 전류 집전체 (512, 514) 사이에서 샌드위치된다. 열경화성 중합체 고리 (522, 524)는, 아세토니트릴 내에 1.5M 테트라에틸암모늄-테트라플루오로보레이트 (tetraethylammonium-tetrafluoroborate) (TEA-TFB)와 같은 유기 전해질로 채워지는, 전지 (500)를 밀봉하기 위해 탄소 전극 (532, 534)의 주변에 형성될 수 있다.

[0042] 본 개시에 따르면, 상기 무정형 활성탄의 EDLC 성능은 버튼 전지를 사용하여 평가된다. 전극은 85:5:10의 중량 비로 무정형 활성탄, 카본블랙 (전도성 첨가제로서 Black Pearl 2000) 및 PTFE (바인더)를 블랜딩시키고 등근-형상 전극으로 절단하기 위해 자립-형 (free-standing) 필름으로 상기 혼합물을 롤링시켜 제작된다.

[0043] 버튼 전지는 하기 구성분 (핀치를 사용하여 5/8"의 직경으로 모두 절단)을 순차적으로 쌓아서 조립된다: 전류 집전체 #1 (Pt 포일) / 탄소-계 전극 #1 / 분리막 (셀룰로오스 종이) / 탄소-계 전극 #2 (전극 #1과 동일) / 전류 집전체 #2 (집전체 #1과 동일).

[0044] 상기 탄소-계 전극 및 분리막은 조립 전에 전해질 용액 (아세토니트릴 내에 1.5M 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트)에 미리-함침된다. 추가 방울의 상기 전해질 용액은 상기 스택 상에 탄소 전극 #2를 놓은 후 및 전류 집전체 #2를 놓기 전에 첨가된다. 마지막으로, 상기 전지는 스택 주변에 열가소성 밀폐제의 고리를 가열시켜 밀봉된다.

[0045] 버튼 전지는 20 mA의 일정한 방전 전류에서 2.7V로부터 정전류 방전을 사용하여 평가된다. 방전 곡선 (전위 대 시간)으로부터, 실제 에너지 (Watt · second의 단위)는 하기 수학 식 1을 사용하여 방전 곡선 (즉, "통합 에너지 방법")하의 면적을 수적으로 통합시켜 계산된다:

[수학 식 1]

$$\text{에너지} = I_{\text{disch}} * \int_{V_1}^{V_2} V dt$$

[0047] 여기서 I_{disch} 는 방전 전류 (상수)이고 및 V_1 및 V_2 은 각각 초기 및 최종 전위이다. 장치 캐패시턴스 (C_{device} , Farads 단위)는 하기 수학 식 2와 같이 상기 에너지로부터 계산된다:

[수학 식 2]

$$C_{\text{device}} = \frac{2 \times I_{\text{disch}} \times \int_{V_1}^{V_2} V dt}{(V_1^2 - V_2^2)}$$

[0050] [0051] 상기 비정전용량은 총 전극 부피 (체적 측정, $C_{\text{sp.v}}$, F/cm³)로 장치 캐패시턴스를 나누거나, 또는 모든 전극에서 총 탄소 중량 (중량 측정, $C_{\text{sp.m}}$, F/g)에 4배를 곱하여 계산된다. 네 개의 버튼 전지는 제작되고 각 탄소 샘플에 대해 측정되며, 평균값은 보고된다.

[0052] 실험 결과는 표 1에 요약되었다. 실험 데이터로부터, 온도-의존 밀도 프로파일 (도 4) 및 온도-의존 비정전용량 프로파일 (도 5)은 유래된다. 상기 데이터는 약 900 내지 950°C 사이의 탄화 온도에 상응하는 예비-점근선 비정전용량 파괴점을 보여준다.

[0053]

무정형 활성탄에 대한 버튼 전지 데이터

	탄화온도 [°C]	탄화 후 탄소밀도 [g/cm³]	최대 밀도의 %로 탄 소 밀도	정규화된 KOH 사용량	$C_{sp,m}$ [F/g]	$C_{sp,v}$ [F/ cm³]	산소농도 [wt.%]
1	600	1.43	71%	1.21	155	85	1.7
2	700	1.57	78%	1.06	155	89	1.4
3	800	1.79	90%	1	151	90	1.4
4	900	1.92	96%	0.97	140	92	1.5
5	950	1.97	98%	0.97	133	94	1.5
6	1000	1.99	100%	0.91	103	77	1.6

[0054]

여기에 사용된 바와 같은, 용어들의 "단수"는, 특별한 언급이 없는 한, 적어도 하나 또는 하나 이상을 의미한다. 따라서, 예를 들어, "알칼리 금속 산화물"은, 특별한 언급이 없는 한, 둘 이상의 "알칼리 금속 산화물"을 갖는 실시 예들을 포함한다.

[0055]

범위는 "약" 하나의 특정 값으로부터, 및/또는 "약" 다른 특정 값으로 여기에서 표현될 수 있다. 이러한 범위로 표현된 경우, 예들은 하나의 특정 값으로부터 및/또는 다른 특정 값까지를 포함한다. 유사하게, 선행하는 "약"의 사용에 의해, 값이 대략으로 표현된 경우, 특정 값이 또 다른 관점을 형성하는 것으로 이해될 것이다. 상기 범위의 각 말단 점은 다른 말단 점과 관련하여, 그리고 상기 다른 말단 점에 독립적으로 모두 의미 있는 것으로 더욱 이해될 것이다.

[0056]

특별한 언급이 없는 한, 여기에서 서술된 어떤 방법의 단계들이 특정한 순서로 수행되는 것을 요구하는 것으로 해석되는 것을 의도하지 않는다. 따라서, 방법 청구항은 이의 단계를 수반하는 순서를 사실상 열거하지 않거나, 또는 상기 단계가 특정한 순서로 제한되는 것으로 청구항 또는 상세한 설명에서 구체적으로 언급되지 않는 경우, 어떤 특정 순서로 추정되는 것으로 의도되지 않는다.

[0057]

이것은 또한 본 발명에서 열거가 특정 방식의 기능에 "설계되거나" 또는 "적용된" 본 발명의 구성 요소를 의미하는 것으로 주목된다. 이러한 구성 요소는 특정 방식의 기능, 또는 특정한 특성을 구체화하기 위해 "설계" 또는 "적용되고", 여기서 이러한 열거는 의도된 용도의 열거와 대립하는 구조적 열거이다. 좀더 구체적으로는, 상기 방식에 대한 본 발명에서의 기준에서 상기 구성요소는 혼존하는 물리적 조건을 나타내기 위해 설계 또는 적용되고, 그것으로서, 상기 구성요소의 구조적 특징의 분명한 열거로 받아들여야 한다.

[0058]

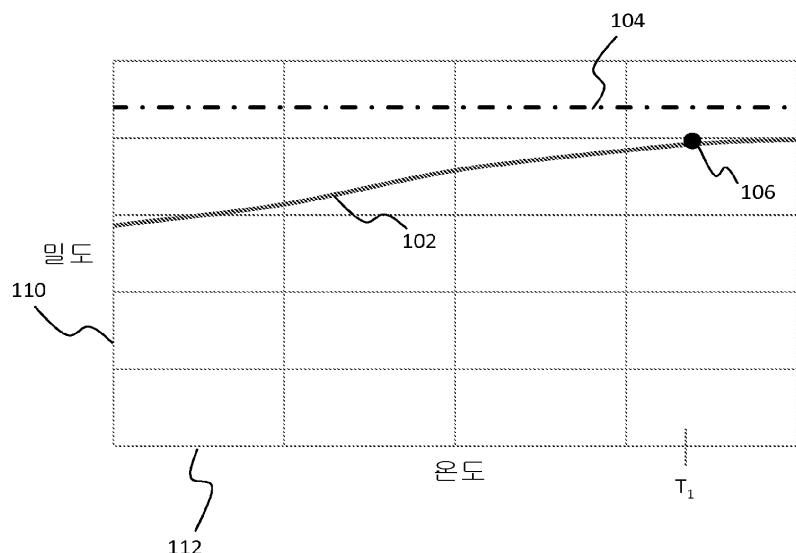
특정 구현 예의 다양한 특색, 요소, 또는 단계가 전환 문구 "포함하는"을 사용하여 개시될 수 있는 반면, 전환 문구 "이루어지는" 또는 "필수적으로 이루어지는"을 사용하여 기재될 수 있는 것을 포함하는, 선택적인 구현 예가 암시되는 것으로 이해될 것이다. 따라서, 예를 들어, 유리 물질을 포함하는 유리 기판에 대해 암시된 선택적인 구현 예는 유리 기판이 유리 물질로 이루어지는 구현 예 및 유리 기판이 유리 물질로 필수적으로 이루어지는 구현 예를 포함한다.

[0059]

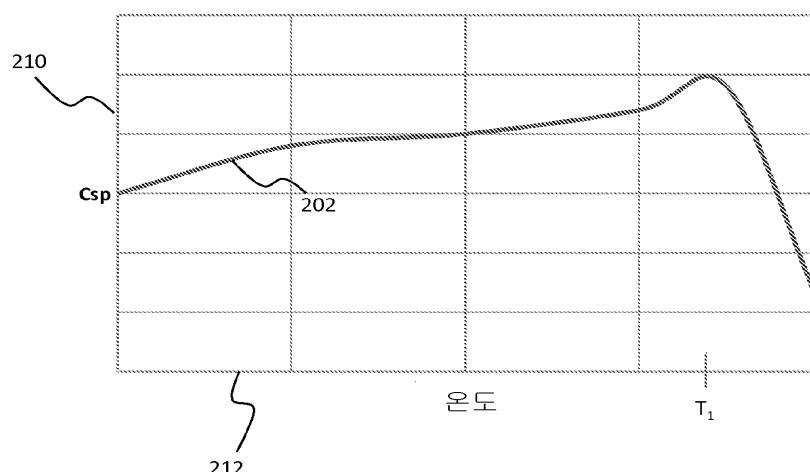
다양한 변형 및 변경이 청구된 주제의 사상 및 범주를 벗어나지 않고 여기에 기재된 구현 예들에 대해 만들어질 수 있음은 당업자에게 명확할 것이다. 따라서, 만약 이러한 변형 및 변경이 첨부된 청구항 및 이들의 균등물의 범주 내에 있다면, 본 명세서는 여기에 기재된 다양한 구현 예의 변형 및 변경을 보호하는 것으로 의도된다.

도면

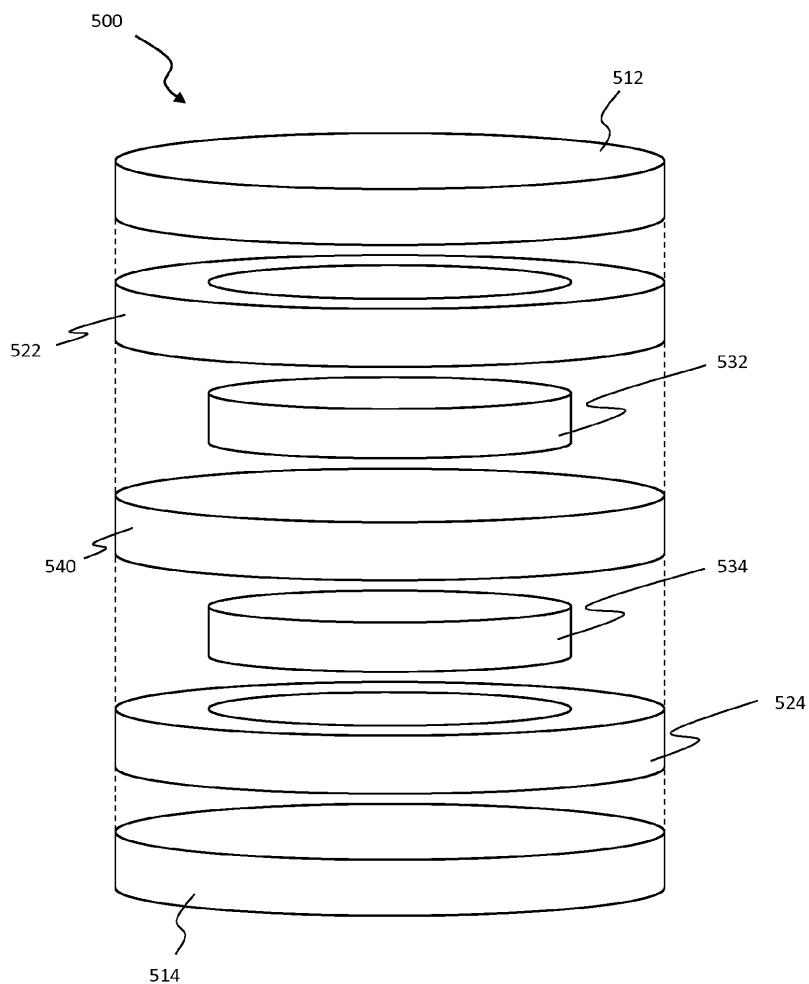
도면1



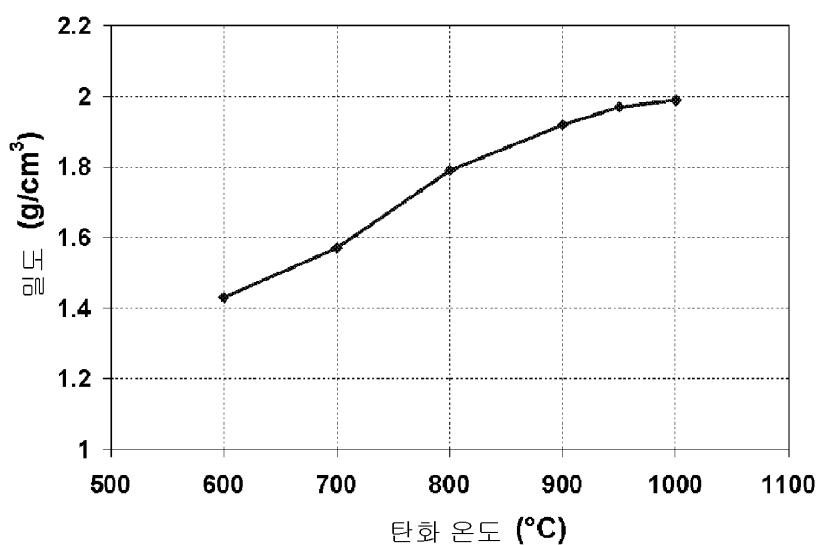
도면2



도면3



도면4



도면5

