(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월30일
(11) 등록번호 10-1580892
(24) 등록일자 2015년12월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01G 11/86* (2013.01) *H01G 11/32* (2013.01)
*H01G 11/46* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2014-0130042
(22) 출원일자 2014년09월29일
심사청구일자 2014년09월29일
(56) 선행기술조사문헌
KR101375623 B1
KR1020130131003 A
E. Mora et al., 'Chemical activation of carbon mesophase pitches,' Journal of Colloid and Interface Science, 2006.06. Volume 298, Issue 1, Pages 341-347(2006.06.)*
F. Beguin, 'Application of Nanotextured Carbons for Electrochemical Energy Storage in Aqueous Medium,' Journal of the Brazilian Chemical Society, 2006., Volume 17, Number 6, Pages 1083-1089(2006.09.)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
**인하대학교 산학협력단**
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
**박수진**
서울특별시 강남구 역삼로 315-1 개나리SK뷰아파트 503동 2103호
**최정윤**
서울특별시 서대문구 수색로 100 DMC래미안e편한세상 112동 1804호
(74) 대리인
**이은철**

전체 청구항 수 : 총 1 항 심사관 : 황승희

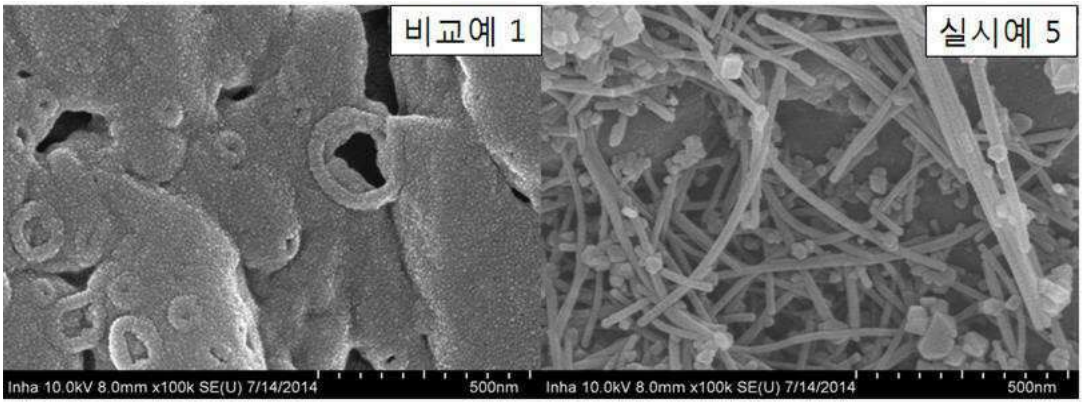
(54) 발명의 명칭 **슈퍼커패시터용 피치 기반 탄소/망간산화물 복합체의 제조방법**

## (57) 요 약

본 발명은 슈퍼커패시터용 피치 기반 탄소/망간산화물 복합체의 제조방법에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, (1) 산성 용액에 피치 기반 탄소를 혼합하는 전처리 단계; (2) 상기 (1)단계에 의해 전처리된 피치 기반 탄소에 알칼리성 용액을 혼합하여 활성화하는 단계; 및 (3) 상기 (2)단계에 의해 활성화된 피치 기반 탄소를 망간 이온을 포함한 수용액과 혼합하여 망간산화물을 도입시키는 단계;를 포함하는 슈퍼커패시터용 피치 기반 탄소/망간산화물 복합체의 제조방법을 제공함으로써, 금속산화물을 피치 기반 탄소에 비교적 간단하고 저렴한 화학적 방법으로 도입해 복합체를 제조하는 방법을 제공하며, 피치 기반 탄소/망간산화물 복합체를 우수한 에너지 밀도의 슈퍼커패시터 전극 등으로 유용하게 이용할 수 있는 효과가 있다.

*대 표 도* - 도1



# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

(1) HCl에 피치 기반 탄소를 혼합하여 2 내지 3시간 교반하는 전처리 단계;

(2) 상기 (1)단계에 의해 전처리된 피치 기반 탄소에 KOH를 1 : 4 혼합하여 800 내지 900 ℃에서 1시간 동안 활성화하는 단계; 및

(3) 상기 (2)단계에 의해 활성화된 피치 기반 탄소를 $KMnO_4$ 수용액과 혼합하고 1시간 동안 교반하여 $Mn^{7+}$를 도입시키는 단계;

(4) 상기 (3)단계에 의해 $Mn^{7+}$가 도입된 피치 기반 탄소에 $Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$를 투입하여 100 ℃에서 8시간 교반하여 표면에 망간산화물을 생성하는 단계; 및

(5) 상기 (4)단계에 의해 망간산화물이 생성된 피치 기반 탄소를 감압필터로 회수하여 80 ℃에서 24시간 건조시키는 단계를 포함하는 슈퍼커패시터용 피치 기반 탄소/망간산화물 복합체의 제조방법.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

삭제

### 청구항 5

삭제

## 발명의 설명

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 피치 기반 탄소/망간산화물 복합체 및 상기 복합체를 포함하는 슈퍼커패시터용 전극에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 망간산화물을 함유하는 활성화된 피치 기반 탄소 및 이를 이용한 슈퍼커패시터용 전극에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

[0002] 최근 환경문제가 대두됨에 따라 친환경 에너지, 하이브리드 전기자동차에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 이에 따라 짧은 시간 내에 많은 전류를 공급할 수 있고 안정성 있는 에너지 저장장치의 개발이 요구되고 있다.

[0003] 최근 주목받고 있는 슈퍼커패시터는 기존의 배터리와는 다른 범주의 에너지 저장 장치이다. 슈퍼커패시터는 충방전 과정이 빨라 출력밀도가 높으며, 전극활물질에서 화학적인 반응이 일어나지 않아 안정성이 높고 사이클 수명이 길다. 이러한 이유로 휴대가능한 전자 매체나 하이브리드 자동차에의 이용이 늘어나고 있다.

[0004] 활성화된 탄소물질은 높은 비표면적과 우수한 전기전도도로 인해 슈퍼커패시터의 전극 물질로 주로 이용되고 있다. 활성화된 탄소물질을 이용하는 슈퍼커패시터는 출력밀도는 높지만 배터리에 비해 에너지밀도가 낮은 단점이 있다. 이를 보완하기 위해 표면적과 축전용량이 큰 루테늄산화물, 니켈산화물, 망간산화물과 같은 금속산화물을

도입하는 사례가 많아지고 있다. 금속산화물을 탄소소재 표면에 코팅하면 탄소소재의 우수한 전기전도도에 망간산화물의 슈퍼커패시터 특성을 더하여 향상된 전기화학적 특성을 나타낼 수 있다. 특히, 망간산화물은 저렴한 가격, 무독성, 훌륭한 전기화학적 성질로 인해 주목받는 금속산화물로 나노입자의 망간산화물은 큰 입자의 망간산화물보다 전기화학적 성질을 더 크게 나타내고 있다.

[0005] 피치는 탄소의 비율이 높은 방향족화합물의 혼합물로서 석유의 잔사유를 통해 제조되기 때문에 경제적인 이유로 널리 이용되고 있다. 물리적, 화학적으로 활성화된 피치는 높은 비표면적을 가지기 때문에 본 발명자는 슈퍼커패시터 전극에 쓰기 위해 피치 기반 탄소에 망간산화물을 도입하는 복합체를 제조하여 본 발명을 완성하게 되었다.

[0006] 한편, 관련 선행기술로는 한국 공개특허 제10-2014-0087534호(알칼리계 활성화제로 활성화 처리된 활성탄소 및 이를 이용한 슈퍼커패시터용 전극) 등이 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명자는 슈퍼커패시터의 전극을 제조하는 것에 있어서, 높은 비표면적과 우수한 전기전도도로 인해 활성화된 탄소 물질이 이용되고 있으나, 출력밀도는 높지만 에너지밀도가 낮은 단점이 있으므로 이를 보완하기 위해 산성 용액(HCl 등)과 혼합해 불순물을 제거한 후 알칼리성 용액(KOH 등)으로 활성화된 피치 기반 탄소 물질에 망간 이온을 포함한 수용액($KMnO_4$, $Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ 등)에 담지해 망간산화물을 도입하여 전극으로 이용 가능한 복합체를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 상기 복합체를 이용해 제조한 전극은 망간산화물을 도입하지 않은 활성화된 탄소를 사용한 전극과 비교한 충방전실험에서 비축전용량이 크게 증가하는 것을 실험적으로 확인함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

[0008] 결국, 본 발명의 목적은 (1) 산성 용액에 피치 기반 탄소를 혼합하는 전처리 단계; (2) 상기 (1)단계에 의해 전처리된 피치 기반 탄소에 알칼리성 용액을 혼합하여 활성화하는 단계; 및 (3) 상기 (2)단계에 의해 활성화된 피치 기반 탄소를 망간 이온을 포함한 수용액과 혼합하여 망간산화물을 도입시키는 단계;를 포함하는 슈퍼커패시터용 피치 기반 탄소/망간산화물 복합체의 제조방법을 제공함에 있다.

[0009] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법에 의해 제조된 복합체를 전극물질로 하는 슈퍼커패시터용 전극을 제공함에 있다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 산성 용액에 피치 기반 탄소를 혼합하는 전처리 단계; (2) 상기 (1)단계에 의해 전처리된 피치 기반 탄소에 알칼리성 용액을 혼합하여 활성화하는 단계; 및 (3) 상기 (2)단계에 의해 활성화된 피치 기반 탄소를 망간 이온을 포함한 수용액과 혼합하여 망간산화물을 도입시키는 단계;를 포함하는 슈퍼커패시터용 피치 기반 탄소/망간산화물 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0011] 상기 (1)단계의 산성 용액은 HCl인 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 (2)단계의 알칼리성 용액은 KOH인 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 (2)단계에서 피치 기반 탄소와 알칼리성 용액의 질량비는 1:0.5 내지 1:6인 것을 특징으로 한다.

[0014] 상기 (3)단계에서 망간 이온을 포함한 수용액을 혼합할 때, $KMnO_4$를 먼저 교반시켜 피치 기반 탄소에 $Mn^{7+}$를 도입시킨 후, $Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$를 첨가하면 산화환원반응이 일어나면서 표면에 망간산화물이 생성되는 것을 특징으로 한다.

### 발명의 효과

[0015] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 슈퍼커패시터용 피치 기반 탄소/망간산화물 복합체의 제조방법을 제공함으로써, 석유의 잔사유를 통해 제조되는 피치를 이용하며, 상기 피치 기반 탄소를 단순히 망간을 포함하는 용액에서 열을 가해 교반시키고 탄소 표면에서 반응이 일어나 나노 사이즈의 망간산화물이 도입되게 하는 비교적 저렴하고 간단한 화학적 방법으로 제조된 슈퍼커패시터용 피치 기반 탄소/망간산화물 복합체를 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0016] 또한, 본 발명에 따라 제조된 슈퍼커패시터용 피치 기반 탄소/망간산화물 복합체를 이용한 전극은 충방전 실험을 실시했을 때 망간산화물을 도입하지 않은 활성탄소로 제조한 전극에 대해 비교적 우수한 비축전용량을 나타내는 효과가 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명에서 얻어진 슈퍼커패시터용 피치 기반 탄소/망간산화물 복합체의 SEM 사진.

도 2는 본 발명에서 얻어진 슈퍼커패시터용 피치 기반 탄소/망간산화물 복합체의 X-선 회절분석 그래프.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0019] 본 발명은 (1) 산성 용액에 피치 기반 탄소를 전처리 시키는 단계; (2) 상기의 전처리된 피치 기반 탄소에 알칼리성 용액으로 활성화 시키는 단계; (3) 상기의 활성화된 피치 기반 탄소에 망간산화물을 도입하는 과정; 을 포함하는 슈퍼커패시터용 피치 기반 탄소/망간산화물 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0020] 본 발명에 있어서, 상기 (1) 단계에 산성 용액으로 전처리 하는 방법은, HCl 용액을 투입하여 혼합하는 것을 특징으로 한다. 상기 HCl을 투입하는 과정에서 전처리 과정은 1 내지 5 시간동안 지속하며, 바람직하게는 2 내지 3 시간동안 지속되는 것으로 한다. HCl에서 교반하는 시간이 적으면 불순물이 제대로 제거되지 않기 때문에 적어도 2시간 이상을 진행해야 하며, 3시간을 초과했을 때의 문제점은 없으나 2 내지 3시간 안에 불순물과 HCl의 반응이 충분하게 이루어진다. 이후, 감압필터를 이용하여 고체시료를 회수한다. 상기 과정을 마치면, 전처리된 피치 기반 탄소가 제조된다.

[0021] 또한, 상기 (2) 단계에서 피치 기반 탄소에 알칼리성 용액으로 활성화하는 방법은, KOH 용액을 투입하여 혼합하는 것을 특징으로 한다. 활성화 과정에서 탄소/KOH의 비율(w:w, mass ratio)가 1:0.5 내지 1:6이 되도록 하여 교반시킨다. 상기의 피치 기반 탄소/KOH 복합체의 활성화 온도는 500 내지 1000℃에서 탄화하며, 온도가 높아질수록 기공이 발달되지만 900℃가 넘으면 오히려 지나친 기공형성으로 구조가 파괴되므로 바람직하게는 800 내지 900℃에서 탄화되는 것이 최적의 효과를 나타낸다. 활성화 시간은 1 내지 5 시간동안 열처리하였다. 활성화시킨 피치 기반 탄소는 HCl과 증류수를 이용하여 세척한 후 감압필터를 이용하여 고체시료를 회수한다. 상기 과정을 마치면 활성화된 피치 기반 탄소가 제조된다.

[0022] 또한, 상기 (3) 단계에서, 활성화된 피치 기반 탄소 2.5 g을 0.01 내지 0.10 M의 $KMnO_4$ 수용액 100 ml에 넣고, 1 시간 교반한다. 이 때 피치 기반 탄소에 $Mn^{7+}$가 도입된다. 상기의 혼합용액에 0.10 내지 2.00 M의 $Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ 수용액을 투입하여 100℃에서 8 시간 교반하여 산화환원반응을 통해 표면에 망간산화물을 생성시킨다. 망간산화물이 도입된 시료는 감압필터를 이용하여 고체시료를 회수한 후 80℃의 온도에서 24 시간 건조시키며, 이를 통해 새로운 형태의 슈퍼커패시터용 피치 기반 탄소/망간산화물 복합체가 제조된다.

[0023] 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 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0024] **실시예 1.**

[0025] 피치 기반 탄소를 HCl 용액에 투입하여 1 시간동안 교반시킨 후, pH가 중성이 될 때까지 증류수로 세척을 하고, 감압필터로 고체 시료를 회수한 후 80℃에서 건조하였다. 전처리 된 피치 기반 탄소와 KOH를 1:0.5 질량비로 교반시킨 후, 질소 분위기 하에서 2℃/min의 승온하여 550℃에서 1 시간 활성화하였다. KOH 잔여물을 제거하기 위해, HCl와 증류수로 pH가 중성이 될 때까지 세척하여 감압필터로 고체 시료를 회수한 후 80℃에서 건조하였다. 망간산화물을 도입하기 위해서 2.5 g의 활성화된 피치 기반 탄소를 100 ml의 0.02 M $KMnO_4$ 용액에 가한 후, 1 시간 교반하고, 100 ml의 0.05 M $Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ 용액을 가하여 100℃에서 8 시간 반응시켰다. 혼합 용액을 증류수와 에탄올을 이용하여 세척한 후, 80℃의 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 피치 기반 탄소/망간산화물 복합체를 제조하였다.

[0026] **실시예 2.**

[0027] 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 실시하되, 피치 기반 탄소와 KOH의 비율을 1:1로 하고, 활성화 온도와 시간은 각각 650℃, 3 시간으로 하였다. $Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$의 농도는 0.10 M으로 복합체를 제조하였다.

[0028] **실시예 3.**

[0029] 상기 실시예 2와 동일한 과정으로 실시하되, 피치 기반 탄소와 KOH의 비율을 1:2로 하고, 활성화 온도는 850℃으로 하였다.

[0030] **실시예 4.**

[0031] 상기 실시예 3과 동일한 과정으로 실시하되, 전처리 시간을 2 시간으로 하고, 피치 기반 탄소와 KOH의 비율을 1:3으로, 활성화 온도와 시간은 각각 750℃, 1 시간으로 하였다. $Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$의 농도는 0.15 M으로 복합체를 제조하였다.

[0032] **실시예 5.**

[0033] 상기 실시예 4와 동일한 과정으로 실시하되, 전처리 시간을 3 시간으로 하고, 피치 기반 탄소와 KOH의 비율을 1:4로, 활성화 온도는 850℃으로 하였다.

[0034] **실시예 6.**

[0035] 상기 실시예 5와 동일한 과정으로 실시하되, 피치 기반 탄소와 KOH의 비율을 1:5로 하고, $Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$의 농도는 0.30 M으로 복합체를 제조하였다.

[0036] **실시예 7.**

[0037] 상기 실시예 6과 동일한 과정으로 실시하되, 피치 기반 탄소와 KOH의 비율을 1:4로 하고, 활성화 시간은 3 시간으로 하였다. $KMnO_4$와 $Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$의 농도는 각각 0.01 M, 0.50 M으로 복합체를 제조하였다.

[0038] **실시예 8.**

[0039] 상기 실시예 7과 동일한 과정으로 실시하되, 전처리 시간을 5 시간으로 하고, 피치 기반 탄소와 KOH의 비율을 1:6로 하고, 활성화 온도는 950℃으로 하였다. $KMnO_4$와 $Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$의 농도는 각각 0.05 M, 1.00 M으로 복합체를 제조하였다.

[0040] **실시예 9.**

[0041] 상기 실시예 8과 동일한 과정으로 실시하되, 피치 기반 탄소와 KOH의 비율을 1:5로 하고, 활성화 시간은 5 시간으로 하였다. $KMnO_4$와 $Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$의 농도는 각각 0.10 M, 2.00 M으로 복합체를 제조하였다.

[0042] **비교예 1.**

[0043] 상기 실시예 5와 동일한 과정으로 실시하되, $KMnO_4$와 $Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$에 담지시키지 않고 망간산화물이 도입되지 않은 활성화된 피치 기반 탄소를 제조하였다.

[0044] **비교예 2.**

[0045] 상기 실시예 5와 동일한 과정으로 실시하되, KOH를 이용한 활성화 과정을 거치지 않은 피치 기반 탄소/망간산화물 복합체를 제조하였다.

[0046] **실험예 1. 전극제조 및 충방전 실험**

[0047] 상기 실시예에서 제조한 활성 피치 기반 탄소 및 피치 기반 탄소/망간산화물 복합체를 전극물질로 하여 전극을 제조하였다.

[0048] 구체적으로, 전극물질 분말과 바인더 폴리비닐디플로라이드 (PVDF), 도전재로 카본블랙을 질량비 8:1:1로 하여 N-메틸피롤리돈 (N-methyl-2-pyrrolidone) 용매에 혼합한 후 교반하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리는 니켈 폼 (Ni foam) 위에 입힌 후 80℃에서 12 시간 동안 건조하였다. 제조한 전극은 작업전극으로 사용하고, 기준전극으로는 Ag/AgCl을, 상대전극으로는 Pt전극을 각각 사용하였으며, 0.5 M $Na_2SO_4$ 전해질을 이용하여 상온 조건

에서 충방전 실험을 측정하였다. 전압구간은 0 V에서 0.8 V 구간으로 하였고, 0.5 $Ag^{-1}$을 전류밀도로 하여 실험을 진행하여 비축전용량값을 계산하였다.

[0049] 또한, 본 발명에 있어서, 각 특성값들을 다음과 같은 방법에 의하여 측정하였다.

[0050] **측정예 1. 본 발명에서 제조한 피치 기반 탄소/망간산화물 복합체의 표면구조 관찰**

[0051] SEM(Scannig Electron Microscopy)(SU 8010, Hitach Co., Ltd., Japan)을 통해 본 발명에서 제조한 슈퍼커패시터용 피치 기반 탄소/망간산화물 복합체의 표면구조를 관찰하였다.

[0052] **측정예 2. 본 발명에서 제조한 피치 기반 탄소/망간산화물 복합체의 구조 분석**

[0053] X-선 회절 분석(X-ray Diffractometer, XRD; Bruker-AXS D2 Phaser, Germany)를 통해 본 발명에서 제조한 슈퍼커패시터용 피치 기반 탄소/망간산화물의 구조를 확인하였다.

*표 1*

[0054] 본 발명에 따른 피치 기반 탄소와 망간산화물의 복합체 제조조건

| 샘플명 | 전처리 시간 (h) | 탄소/ KOH 비율 (w:w) | 활성화 온도 (℃) | 활성화 시간 (h) | $KMnO_4$ 농도 (M) | $Mn(Ac)_24H_2O$ 농도 (M) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 실시예 1 | 1 | 1:0.5 | 550 | 1 | 0.02 | 0.05 |
| 실시예 2 | 1 | 1:1 | 650 | 3 | 0.02 | 0.10 |
| 실시예 3 | 1 | 1:2 | 850 | 3 | 0.02 | 0.10 |
| 실시예 4 | 2 | 1:3 | 750 | 1 | 0.02 | 0.15 |
| 실시예 5 | 3 | 1:4 | 850 | 1 | 0.02 | 0.15 |
| 실시예 6 | 3 | 1:5 | 850 | 1 | 0.02 | 0.30 |
| 실시예 7 | 3 | 1:4 | 850 | 3 | 0.01 | 0.50 |
| 실시예 8 | 5 | 1:6 | 950 | 3 | 0.05 | 1.00 |
| 실시예 9 | 5 | 1:5 | 950 | 5 | 0.10 | 2.00 |
| 비교예 1 | 3 | 1:4 | 850 | 1 | - | - |
| 비교예 2 | 3 | - | - | - | 0.02 | 0.15 |

*표 2*

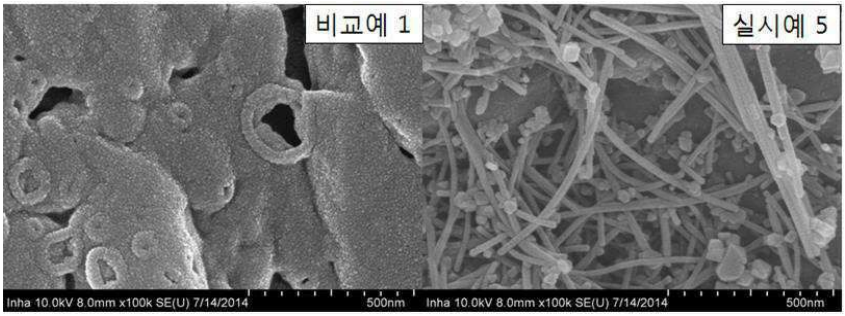
[0055] 본 발명에 따른 피치 기반 탄소/망간산화물 복합체의 망간 함량 및 비축전용량 값

| | Mn 함량 (Atomic conc, %) | 비축전용량 (F/g) |
|---|---|---|
| 실시예 1 | 3.26 | 17 |
| 실시예 2 | 5.86 | 34 |
| 실시예 3 | 6.97 | 59 |
| 실시예 4 | 6.29 | 62 |
| 실시예 5 | 8.37 | 84 |
| 실시예 6 | 8.85 | 71 |
| 실시예 7 | 5.24 | 57 |
| 실시예 8 | 11.35 | 73 |
| 실시예 9 | 18.02 | 68 |
| 비교예 1 | - | 26 |
| 비교예 2 | 1.22 | 11 |

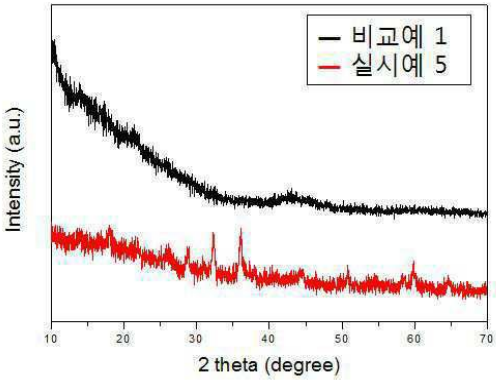
[0056] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

## 도면

### 도면1


비교예 1
실시예 5
Inha 10.0kV 8.0mm x100k SE(U) 7/14/2014
500nm
Inha 10.0kV 8.0mm x100k SE(U) 7/14/2014
500nm

### 도면2


비교예 1
실시예 5
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
2 theta (degree)