

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0087534 (43) 공개일자 2014년07월09일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01B 31/08 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01) B01J 6/00 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-0157949 (22) 출원일자 2012년12월31일 심사청구일자 2012년12월31일		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동) (72) 발명자 박수진 대전 유성구 대덕대로541번길 68, 103동 403호 (도룡동, 현대아파트) 허지훈 전북 전주시 덕진구 팽나무3길 23-1, (인후동1가) (74) 대리인 이은철

전체 청구항 수 : 총 11 항

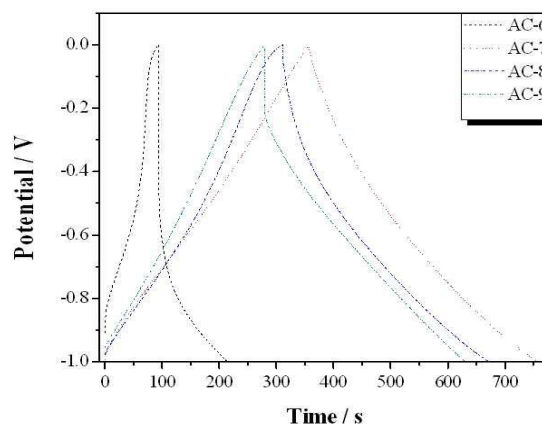
(54) 발명의 명칭 알칼리계 활성화제로 활성화 처리된 활성탄소 및 이를 이용한 슈퍼커패시터용 전극

(57) 요약

본 발명은 알칼리계 활성화제로 활성화 처리된 활성탄소 및 이를 이용한 슈퍼커패시터용 전극에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 탄소재료를 알칼리계 활성화제로 활성화하여 표면개질된 활성탄소와 이를 이용해 높은 비표면적과 미세기공량을 확보하여 우수한 전기화학적 성능을 지닌 슈퍼커패시터용 전극에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 콜타르 피치를 알칼리계 활성화제로 활성화하여 표면개질된 활성탄소를 제공함으로써, 높은 전기 전도도, 부반응이 적은 전기화학적 안정도, 반응공간 확보를 위한 넓은 비표면적과 미세기공량을 가지고 있을 뿐만 아니라, 친환경적이며 안정성 또한 우수한 활성탄소를 이용하여 부가가치가 높은 탄소전극을 제조하여 이차전지, 슈퍼커패시터용 전극재료로 유용하게 사용될 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

비활성 기체 하에서 1:4의 중량비를 가지는 콜타르 피치와 알칼리계 활성화제를 0.5 내지 20℃/min으로 승온시켜 400 내지 1,300℃에서 열처리하여 제조되는 것을 특징으로 하는 표면개질된 활성탄소.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 비활성 기체는 아르곤가스, 질소가스인 것을 특징으로 하는 표면개질된 활성탄소.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 알칼리계 활성화제는 KOH, NaOH 또는 LiOH인 것을 특징으로 하는 표면개질된 활성탄소.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 활성탄소는 비표면적이 1,000 내지 3,800m²/g인 것을 특징으로 하는 표면개질된 활성탄소.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 활성탄소는 미세기공량이 0.3 내지 1.7cm³/g인 것을 특징으로 하는 표면개질된 활성탄소.

청구항 6

비활성 기체 하에서 1:4의 중량비를 가지는 콜타르 피치와 알칼리계 활성화제를 0.5 내지 20℃/min으로 승온시키고 400 내지 1,300℃에서 열처리하여 제조된 활성탄소 분말을 바인더 용액과 혼합하여 활성탄소 박판을 제조하고, 상기 제조된 활성탄소 박판과 다공성 니켈폼을 압착하여 제조되는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 비활성 기체는 아르곤가스, 질소가스인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 알칼리계 활성화제는 KOH, NaOH 또는 LiOH인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 제조된 활성탄소 분말은 비표면적이 1,000 내지 3,800m²/g인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 제조된 활성탄소 분말은 미세기공량이 0.3 내지 1.7cm³/g인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 11

제 6항에 있어서,

상기 슈퍼커패시터용 전극은 비축전용량이 50 내지 230F/g인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터용 전극.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 알칼리계 활성화제로 활성화 처리된 활성탄소 및 이를 이용한 슈퍼커패시터용 전극에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 탄소재료를 알칼리계 활성화제로 활성화하여 표면개질된 활성탄소와 이를 이용해 높은 비표면적과 미세기공량을 확보하여 우수한 전기화학적 성능을 지닌 슈퍼커패시터용 전극에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 문명의 급속한 발달로 인하여 인간의 삶은 편리함과 간편성, 휴대성이 강조되고 있고 그 핵심에 각종 전자제품 및 자동차가 자리잡고 있다.

[0003] 하지만 최근 원유 가격 급등과 친환경 에너지 정책에 따라 화석원료 절감을 위한 국가차원의 에너지 정책을 발표하여 시행되고 있다. 우리나라의 경우 국가 총 에너지의 97% 이상을 수입에 의존하고 있고 화석연료를 주 에너지원으로 사용함으로써 선진국에 비해 많은 양의 이산화탄소를 배출하고 있다. 또한, 기후변화협약에 따른 온실가스 배출에 규제를 받고 있으며 국제사회에서의 온실가스에 대한 규제가 점점 강화되어 국제적으로 산업경쟁력이 약화되고 있다. 이러한 에너지 정책 및 환경 규제를 벗어나기 위해 충, 방전 에너지 저장장치의 개발의 필요성이 강조되고 있다.

[0004] 활성탄소(activated carbons, ACs)는 높은 전기 전도도, 부반응이 적은 전기화학적 안정도, 반응공간 확보를 위한 넓은 비표면적을 가지고 있을 뿐만 아니라, 친환경적이며 안정성 또한 우수해 에너지 저장장치로 각광받고 있다.

[0005] 이에 따라, 본 발명자들은 탄소재료를 알칼리계 활성화제로 활성화하여 표면개질된 활성탄소를 제조하고 상기 표면개질된 활성탄소의 전기화학적 성능이 향상된 것을 확인하고 슈퍼커패시터용 전극재료로 이용함으로써 본 발명을 완성하였다.

[0006] 종래기술로, 대한민국 등록특허 10-1038253호(메조기공 활성탄소섬유의 제조방법), 대한민국 공개특허 10-2008-0008693호(활성탄소섬유를 포함하는 리튬이차전지 및 캐패시터) 등이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은, 알칼리계 활성화제로 활성화 처리된 활성탄소와 이를 이용한 슈퍼커패시터용 전극을 제공함으로써, 단순히 탄소재료를 활성화시키는 것이 아니라 탄소재료와 알칼리계 활성화제의 비율과 온도를 조절하여 높은 비표면적과 미세기공량을 함유하는 표면개질된 활성탄소 및 이를 이용한 높은 전기화학적 성능을 가진 슈퍼커패시터용 전극을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 비활성 기체 하에서 1:4의 중량비를 가지는 콜타르 피치와 알칼리계 활성화제를 0.5 내지 20℃/min으로 승온시켜 400 내지 1,300℃에서 열처리하여 제조되는 것을 특징으로 하는 표면개질된 활성탄소를 제공한다.
- [0009] 상기 비활성 기체는 아르곤가스, 질소가스인 것을 특징으로 한다.
- [0010] 상기 알칼리계 활성화제는 KOH, NaOH 또는 LiOH인 것을 특징으로 한다.
- [0011] 상기 활성탄소는 비표면적이 1,000 내지 3,800m²/g인 것을 특징으로 한다.
- [0012] 상기 활성탄소는 미세기공량이 0.3 내지 1.7cm³/g인 것을 특징으로 한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 비활성 기체 하에서 1:4의 중량비를 가지는 콜타르 피치와 알칼리계 활성화제를 0.5 내지 20℃/min으로 승온시키고 400 내지 1,300℃에서 열처리하여 제조된 활성탄소 분말을 바인더 용액과 혼합하여 활성탄소 박판을 제조하고, 상기 제조된 활성탄소 박판과 다공성 니켈폼을 압착하여 제조되는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터용 전극을 제공한다.
- [0014] 상기 비활성 기체는 아르곤가스, 질소가스인 것을 특징으로 한다.
- [0015] 상기 알칼리계 활성화제는 KOH, NaOH 또는 LiOH인 것을 특징으로 한다.
- [0016] 상기 제조된 활성탄소 분말은 비표면적이 1,000 내지 3,800m²/g인 것을 특징으로 한다.
- [0017] 상기 제조된 활성탄소 분말은 미세기공량이 0.3 내지 1.7cm³/g인 것을 특징으로 한다.
- [0018] 상기 슈퍼커패시터용 전극은 비축전용량이 50 내지 230F/g인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0019] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 콜타르 피치를 알칼리계 활성화제로 활성화하여 표면개질된 활성탄소를 제공함으로써, 높은 전기 전도도, 부반응이 적은 전기화학적 안정도, 반응공간 확보를 위한 넓은 비표면적과 미세기공량을 가지고 있을 뿐만 아니라, 친환경적이며 안정성 또한 우수한 활성탄소를 이용하여 부가가치가 높은 탄소전극을 제조하여 이차전지, 슈퍼커패시터용 전극재료로 유용하게 사용될 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 활성탄소를 전극으로 사용하여 -1.0V부터 0V의 범위에서 전류밀도 0.5A/g의 값으로 충, 방전 분석결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0022] 본 발명은 비활성 기체 하에서 1:4의 중량비를 가지는 콜타르 피치와 알칼리계 활성화제를 0.5 내지 20℃/min으로 승온시켜 400 내지 1,300℃에서 열처리하여 제조되는 것을 특징으로 하는 표면개질된 활성탄소를 제공한다.
- [0023] 높은 비표면적을 얻기 위해 탄소재료와 알칼리계 활성화제의 무게 혼합비율은 1:4가 바람직하다. 중량비가 1:4 미만일 경우, 탄소재료에 흡착되어 활성화되는 알칼리계 활성화제의 양이 부족하여 높은 비표면적의 활성탄소를 제조하기 어려우며, 비활성 기체를 사용하지 않으면 가열로 내에서 알칼리계 활성화제의 활성화가 제대로 이루어지지 않는다.
- [0024] 또한, 알칼리계 활성화제로 활성화시 온도를 5℃/min으로 승온시키고, 최종 목표온도인 400 내지 1,300℃, 바람

직하게는 900 내지 1,300℃까지 도달하여 30분 동안 유지시키는 것이 최적의 효과를 나타낸다. 400℃ 미만으로 활성화할 경우, 알칼리계 활성화제의 활성화가 제대로 이루어지지 않아 탄소재료의 표면에 기공을 충분히 형성하지 못하며, 1,300℃ 초과인 경우 상대적으로 많은 중기공이 발생되어 슈퍼커패시터용 커패시터로서 적합한 전기화학적 성능을 발휘할 수 없다.

[0025] 상기 비활성 기체는 아르곤가스, 질소가스인 것이 바람직하다.

[0026] 상기 알칼리계 활성화제는 KOH, NaOH 또는 LiOH인 것이 바람직하다.

[0027] 상기 활성탄소는 비표면적이 1,000 내지 3,800m²/g인 것을 특징으로 한다.

[0028] 상기 활성탄소는 미세기공량이 0.3 내지 1.7cm³/g인 것을 특징으로 한다.

[0029] 또한, 본 발명은 비활성 기체 하에서 1:4의 중량비를 가지는 콜타르 피치와 알칼리계 활성화제를 0.5 내지 20℃/min으로 승온시키고 400 내지 1,300℃에서 열처리하여 제조된 활성탄소 분말을 바인더 용액과 혼합하여 활성탄소 박판을 제조하고, 상기 제조된 활성탄소 박판과 다공성 니켈폼을 압착하여 제조되는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터용 전극을 제공한다.

[0030] 상기 활성탄소 박판과 다공성 니켈폼을 압착시켜 제조된 층상으로 결합된 판은 건조오븐에 6시간 이상 방치하여 활성탄소 박판에 존재하는 휘발분을 완전히 제거하는 것이 바람직하며, 상기 슈퍼커패시터용 전극은 6M의 KOH 수용액을 전해질로 사용하여 우수한 전기화학적 성능을 발휘할 수 있다.

[0031] 상기 비활성 기체는 아르곤가스, 질소가스인 것이 바람직하다.

[0032] 상기 알칼리계 활성화제는 KOH, NaOH 또는 LiOH인 것이 바람직하다.

[0033] 상기 제조된 활성탄소 분말은 비표면적이 1,000 내지 3,800m²/g인 것을 특징으로 한다.

[0034] 상기 제조된 활성탄소 분말은 미세기공량이 0.3 내지 1.7cm³/g인 것을 특징으로 한다.

[0035] 상기 슈퍼커패시터용 전극은 비축전용량이 50 내지 230F/g인 것을 특징으로 한다.

[0036] 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.

[0037] 실시예 1.

[0038] 본 발명의 실시예에서 알칼리계 활성화제는 KOH를 사용하였다.

[0039] 아르곤 기체가 200cc/min으로 일정하게 흐르는 가열로에서 1:4의 중량비를 가지는 콜타르 피치와 KOH를 5℃/min으로 승온시켜 최종 목표온도인 600℃(AC-6)까지 도달한 다음 30분 동안 유지시키고 서서히 냉각하였다.

[0040] 상기와 같이 제조된 표면개질된 활성탄소를 freezer mil을 사용해 작은 입자의 크기로 분쇄하였다. 이후, 1M의 염산수용액에 활성탄소를 넣고 70℃에서 12시간 동안 가열 교반하여 불순물을 제거하고, 활성탄소의 pH가 7이 될 때까지 증류수로 반복 세정하였다.

[0041] 실시예 2.

[0042] 상기 실시예 1.과 동일한 과정으로 실시하되, 열처리하는 최종 목표온도를 700℃(AC-7)로 하여 활성탄소를 제조하였다.

[0043] 실시예 3.

[0044] 상기 실시예 1.과 동일한 과정으로 실시하되, 열처리하는 최종 목표온도를 800℃(AC-8)로 하여 활성탄소를 제조하였다.

[0045] 실시예 4.

[0046] 상기 실시예 1.과 동일한 과정으로 실시하되, 열처리하는 최종 목표온도를 900℃(AC-9)로 하여 활성탄소를 제조하였다.

[0047] 비교예.

[0048] 세정된 활성탄소를 100℃에서 24시간 이상 완전히 건조하였다.

[0049] **실험예 1.**

[0050] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예에서 제조한 활성탄소의 결정성을 관찰하기 위하여 X-선 회절(X-ray diffraction) 분석을 실시하였으며, 발생원으로는 CuK α 를 장착한 BRUKER/D2 PHASER을 사용하였다.

[0051] **실험예 2.**

[0052] 상기 실시예 1 내지 4에서 제조한 활성탄소의 비표면적, 중기공량 및 미세기공량을 분석하기 위해 573K에서 24시간 동안 degassing 후 BET (BELSORP-MAX, BELSORP, JAPAN)를 이용하여 10^{-6} ~ 10^0 torr의 상대압력에서 N₂ 기체의 흡착량과 비표면적을 측정하였으며, t-plot으로부터 미세기공의 부피를 구하였다. 또한, Barret-Joyner-Halenda (BJH) 방법을 이용해 중기공 발달 여부도 확인하였고 그 결과는 표 1에 나타내었다.

【표 1】

Samples	비표면적 (m ² /g)	총 기공량(cm ³ /g)	미세기공량(cm ³ /g)	중기공량(cm ³ /g)
AC-6	1615	0.70	0.63	0.07
AC-7	2940	1.39	1.03	0.37
AC-8	2835	1.41	0.95	0.46
AC-9	3555	1.82	0.97	0.85

[0053]

[0054] **실험예 3.**

[0055] 상기 실시예 1 내지 4에서 제조한 콜타르 피치를 원재료로 한 활성탄소를 이용하여 커패시터용 셀을 제작한 후 전기화학 분석장치(Iviumstat, Ivium Technologies)를 이용하여 비축전용량을 측정하였다.

[0056] 이때 0.1mm 두께의 니켈 포일을 전도성 컬렉터로 사용하였다. 제조된 활성탄소 80%를 활물질로 하고 바인더로는 PVDF 10%, 도전재로는 전도성 카본블랙을 10%로 하여 제작하였고 전해질로 6.0M의 KOH 수용액을 사용하였다. 전압구간은 -1.0V부터 0V의 범위에서 전류밀도 0.5A/g의 값으로 충, 방전 테스트를 실시하였다. 그 결과는 도 1에 나타내었다.

[0057] 그 결과, 충, 방전 곡선이 삼각형에 일치할수록 좋은 커패시터 특성을 나타내며, AC-6, AC-7, AC-8, AC-9의 샘플에서 질량당 페리데이 값이 각각 60 내지 200F/g으로 우수한 비축전용량을 나타내었다.

[0058] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시태양일 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

