(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0058938
(43) 공개일자 2012년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 9/042 (2006.01) *H01G 9/058* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0120470
(22) 출원일자 2010년11월30일
심사청구일자 없음
기술이전 희망 : **기술양도**, **실시권허여**, **기술지도**

전체 청구항 수 : 총 1 항

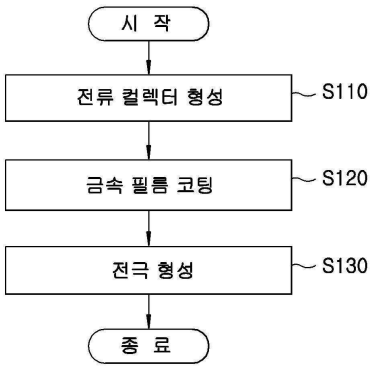
(71) 출원인
한국전자통신연구원
대전광역시 유성구 가정로 218 (가정동)
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
김웅
서울특별시 동대문구 약령시로 25, 벽산아파트 160동 1105호 (제기동)
윤호규
서울특별시 서초구 서초동 삼풍아파트 5동 108호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김원준, **제일특허법인**

(54) 발명의 명칭 **전기화학 캐패시터의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 전기화학 캐패시터의 제조 방법에 관한 것으로, 전류 컬렉터를 형성하는 단계와, 전류 컬렉터의 상부에 금속 필름을 형성하는 단계와, 금속 필름의 상부에 그래핀을 이용하여 전극을 형성하는 단계를 포함하며, 그래핀 전극과 전류 컬렉터 사이에 금속 필름을 형성하여 표면에 산화층이 형성되는 것을 방지함으로써 디바이스의 성능을 향상시키는 이점이 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

구가희

서울특별시 노원구 덕릉로 613, 우성3차아파트 301동 707호 (중계동)

김병우

경기도 고양시 일산동구 호수로 340-11, 1404호 (백석동, 밀레니엄리젠시)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	KI001685
부처명	방송통신위원회
연구사업명	정보통신산업원천기술개발사업
연구과제명	전자파 기반 진단 및 방호기술 연구
주관기관	한국전자통신연구원
연구기간	2010.03.01 ~ 2011.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

전류 컬렉터를 형성하는 단계와,

상기 전류 컬렉터의 상부에 금속 필름을 형성하는 단계와,

상기 금속 필름의 상부에 그래핀을 이용하여 전극을 형성하는 단계를 포함하는

전기화학 캐패시터의 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전기화학 캐패시터의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 금속 필름을 이용하여 그래핀(grapheme) 기반의 전기화학 캐패시터를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 슈퍼 캐패시터(super capacitor)나 울트라 캐패시터(ultra capacitor)로 잘 알려진 전기화학 캐패시터(electrochemical capacitor)는 배터리와 함께 중요한 에너지 저장 시스템이다. 배터리는 180 Wh/kg까지 달할 수 있는 높은 질량당 에너지 때문에 에너지 저장 시스템으로써 넓게 연구되었다. 그러나 배터리의 메커니즘을 기반으로 한 화학적 반응은 배터리의 충전과 방전 프로세스를 상대적으로 느리게 만든다.

[0003] 전기화학 캐패시터는 일반적으로 배터리보다 낮은 질량당 에너지를(~10 Wh/kg) 갖지만, 더 높은 질량당 파워(>10 kW/kg)와 더 긴 반복 수명(> 100,000), 그리고 낮은 환경적 영향을 갖는다. 이러한 장점에 기인하여, 전기화학 캐패시터는 점점 주목을 받아가고 있으며 이것이 잠재적으로 배터리를 대신하거나 보완할 것으로 기대되고 있다. 전기화학 캐패시터의 높은 파워 특성은 전극 물질 표면에서 물리적인 이온의 흡수를 통한 전하 충전 메커니즘으로부터 발생한다. 그러므로 전기화학 캐패시터는 발광 다이오드(LED) 플래시, 풍차터빈, 지게차, 전기구동 차량, 무정전 전원장치(UPS)와 같이 특히 빠른 파워 전달과 또는 높은 파워 에너지 저장 시스템을 필요로 하는 응용분야에 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.

[0004] 전기화학 캐패시터의 제작에 있어서 그래핀은 새로운 전극물질 중 하나로 고려되는 물질이며, 기존의 활성 탄소를 능가하는 것이 가능하다는 이유로 각광받고 있다.

[0005] 활성 탄소는 그것의 넓은 표면적과 값싼 가격 그리고 쉬운 프로세스 접근성 때문에 전기화학 캐패시터의 전극 물질로써 가장 널리 사용된 물질이다. 그러나 이 물질들은 불규칙적인 미세공의 크기와 상대적으로 낮은 전기전도성 때문에 에너지와 파워에 있어서 한계를 갖는다.

[0006] 반면에 그래핀은 모든 탄소 원자들이 표면에 노출되어 있기 때문에 넓은 표면적(~2630 m2/g)을 가질 뿐만 아니라, sp2 혼성화된 탄소의 p-복합 결합망으로 인해 높은 전기전도도를 갖는다. 이러한 그래핀 기반의 전기화학 개패시터는 상대적인 짧은 역사에도 불구하고 수용액과 유기용매에서 각각 100~260 F/g 그리고 50~120 F/g 정도의 질량당 정전용량을 가진다.

[0007] 한편, 종래 기술에 따른 제조 방법에 의해 제작된 전기화학 캐패시터는, 전극과 전류 컬렉터 및 전해질로 구성되고, 전극과 전류 컬렉터 사이의 인터페이스는 디바이스의 성능에 크게 영향을 주기 때문에 새로운 인터페이스의 개발을 통해 디바이스의 성능을 향상시킬 필요가 있는 요구과제가 발생하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 바와 같은 종래 기술의 요구과제를 해결하기 위해 제안한 것으로서, 중간 금속층으로 사용

되는 전류 컬렉터의 전기적, 기계적 접합을 향상시켜서 전극과 전류 컬렉터 사이 인터페이스의 특성을 향상시켜서 디바이스의 성능을 향상시키는 전기화학 캐패시터의 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 관점에 따른 전기화학 캐패시터의 제조 방법은, 전류 컬렉터를 형성하는 단계와, 상기 전류 컬렉터의 상부에 금속 필름을 형성하는 단계와, 상기 금속 필름의 상부에 그래핀을 이용하여 전극을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0010] 본 발명의 실시 예에 의하면, 그래핀 전극과 전류 컬렉터 사이에 금속 필름을 형성하여 표면에 산화층이 형성되는 것을 방지함으로써 디바이스의 성능을 향상시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 전기화학 캐패시터의 제조 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시 예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시 예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시 예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.

[0013] 본 발명의 실시 예들을 설명함에 있어서 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고 후술되는 용어들은 본 발명의 실시 예에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0014] 첨부된 흐름도의 각 단계의 조합들은 컴퓨터 프로그램 인스트럭션들에 의해 수행될 수도 있다. 이들 컴퓨터 프로그램 인스트럭션들은 범용 컴퓨터, 특수용 컴퓨터 또는 기타 프로그램 가능한 데이터 프로세싱 장비의 프로세서에 탑재될 수 있으므로, 컴퓨터 또는 기타 프로그램 가능한 데이터 프로세싱 장비의 프로세서를 통해 수행되는 그 인스트럭션들이 흐름도의 각 단계에서 설명된 기능들을 수행하는 수단을 생성하게 된다. 이들 컴퓨터 프로그램 인스트럭션들은 특정 방식으로 기능을 구현하기 위해 컴퓨터 또는 기타 프로그램 가능한 데이터 프로세싱 장비를 지향할 수 있는 컴퓨터 이용 가능 또는 컴퓨터 판독 가능 메모리에 저장되는 것도 가능하므로, 그 컴퓨터 이용가능 또는 컴퓨터 판독 가능 메모리에 저장된 인스트럭션들은 흐름도 각 단계에서 설명된 기능을 수행하는 인스트럭션 수단을 내포하는 제조 품목을 생산하는 것도 가능하다. 컴퓨터 프로그램 인스트럭션들은 컴퓨터 또는 기타 프로그램 가능한 데이터 프로세싱 장비 상에 탑재되는 것도 가능하므로, 컴퓨터 또는 기타 프로그램 가능한 데이터 프로세싱 장비 상에서 일련의 동작 단계들이 수행되어 컴퓨터로 실행되는 프로세스를 생성해서 컴퓨터 또는 기타 프로그램 가능한 데이터 프로세싱 장비를 수행하는 인스트럭션들은 흐름도의 각 단계에서 설명된 기능들을 실행하기 위한 단계들을 제공하는 것도 가능하다.

[0015] 또한, 각 단계는 특정된 논리적 기능(들)을 실행하기 위한 하나 이상의 실행 가능한 인스트럭션들을 포함하는 모듈, 세그먼트 또는 코드의 일부를 나타낼 수 있다. 또, 몇 가지 대체 실시 예들에서는 단계들에서 언급된 기능들이 순서를 벗어나서 발생하는 것도 가능함을 주목해야 한다. 예컨대, 잇달아 도시되어 있는 두 개의 단계들은 사실 실질적으로 동시에 수행되는 것도 가능하고 또는 그 단계들이 때때로 해당하는 기능에 따라 역순으로 수행되는 것도 가능하다.

[0016] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0017] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 전기화학 캐패시터의 제조 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

[0018] 이에 나타낸 바와 같이 본 발명의 실시 예에 따른 전기화학 캐패시터의 제조 방법은, 알루미늄 포일을 이용하여 전류 컬렉터를 형성하는 단계(S110)와, 전류 컬렉터의 상부에 금속 필름을 형성하는 단계(S120)와, 금속 필름의 상부에 그래핀을 이용하여 전극을 형성하는 단계(S130)를 포함한다.

[0019] 여기서, 금속 필름은 예컨대, 금이나 팔라듐 등을 포함하는 다양한 금속 중에서 적어도 하나 이상을 선택하여 코팅 등을 통해 형성할 수 있다.

[0020] 이와 같은 본 발명의 실시 예에 따른 전기화학 캐패시터의 제조 방법에 대해 더 자세히 살펴보기로 한다.

[0021] 먼저, 전류 컬렉터의 상부에 코팅 등의 방법으로 금속 필름을 형성하며, 전극을 형성하기 위해 그래핀을 얻어낸다. 예컨대, 그래핀은 흑연 가루를 화학적으로 처리해서 얻어낼 수 있다.

[0022] 이후, 금속 필름이 코팅된 전류 컬렉터에 그래핀을 떨어트린 후에 건조 공정을 거쳐서 그래핀 기반의 전기화학 캐패시터를 제조할 수 있다.

[0023] 한편, 그래핀 기반의 전기화학 캐패시터의 전기화학적 특성은 유기용매 전해질을 사용하여 3전극 시스템으로 측정할 수 있으며, 질량당 에너지와 파워는 40 Wh/kg이고, 40kW/kg이 전류밀도 ~33 A/g 에서 얻어졌다.

[0024] 그래핀을 얻어낼 수 있는 방법을 예시하면, 예컨대 휴머스(Hummers) 방식을 이용하여 그래핀을 준비할 수 있다.

[0025] 먼저, 흑연 가루 200 mg과 황산 5mL을 30 mL 유리병에 넣어 상온에서 섞는다. 0 ℃의 아이스 배스(ice bath) 상태에서 흑연을 포함하고 있는 용액에 $KMnO_4$ 700 mg을 천천히 넣어준다. 마그네틱 스터링 바로 저어주면서 샘플을 35도씨에서 2시간 동안 둔다. 이어서 증류수 10 mL를 천천히 혼합물에 넣고 다음에 1 mL의 과산화수소수 35 wt%를 0도씨에서 넣어준다. 5 μm 미세공 크기의 필터로 필터링 과정을 끝낸 후 상온으로 진공을 잡아 3일 동안 말리면 갈색을 띠는 가루를 얻게 된다. 30 mg의 가루는 무수 PC(Anhydrous Propylene Carbonate) 30 mL에 분산시키고 1 시간 동안 배스-소니게이터(Bath-Sonicator)를 이용해 산화된 흑연층을 벗겨낸다. 갈색을 띠는 용액을 150 도씨에서 12 시간 동안 저어주면서 열처리시키면 환원되며, 용액을 상온까지 식히면 그래핀이 얻어진다.

[0026] 이후, 전류 컬렉터의 상부에 형성된 금속 필름에 그래핀 분산 용액을 이용하여 그래핀을 떨어트리고 핫 플레이트(hot plate) 위에서 120 도씨로 2~4 시간에 걸쳐 말려주는 건조공정을 수행한다.

[0027] 이하에서는 본 발명의 실시 예에 따른 제조 방법에 의해 제작된 전기화학 캐패시터의 성능 측정 과정 및 결과에 대해 살펴보기로 한다.

[0028] 먼저, 그래핀의 형태와 결정 구조는 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM)을 통해 확인하였으며, 라만 분광기(Raman Spectroscopy)는 그래핀의 질을 평가하기 위해 이용되었다.

[0029] 전기화학적 특성평가는 전기화학 분석기를 통해 진행되었다. 그래핀이 코팅된 금속 포일(0.24 mg/cm2)은 워킹(working) 전극으로 이용되었다. 은 선(silver wire)과 백금 거즈는 각각 기준전극, 카운터(counter) 전극으로 이용되었다. 1 M TEA BF4(Tetraethylammonium Tetrafluoroborate)는 PC의 전해질로 이용되었다. 전류 컬렉터로서는 전자 빔 증착기를 통해서 타이타늄이 5nm 덮고 금 또는 팔라듐 필름이 25 nm 덮인 알루미늄 포일(250마이크로미터)이 이용되었고, 아무 처리되지 않은 알루미늄 포일 또는 탄탈륨 포일과 함께 비교되었다. 타이타늄 필름은 접착층으로써 이용되었다. 순환 전압-전류 실험과 정전류 충방전 실험 측정은 -1.25 ~ 1.25 V 범위에서 진행되었다.

[0030] 흑연의 각 층을 벗겨낸 그래핀 산화물을 만든 후 이어서 열적 환원을 통해 그래핀 산화물을 그래핀으로 만들어 적당한 질의 그래핀이 준비된다. 본 발명에서는 다양한 그래핀 생성방법 중에서 낮은 온도 환원 과정과 결합된 화학적 박리법을 사용한다. 화학적 박리법은 확장성 있는 프로세스이며 그래핀의 대량생산을 가능하게 하고 뿐만 아니라 전기화학 캐패시터의 응용에 적당하다.

[0031] 워킹 전극으로써 알루미늄, 탄탈륨, 금, 팔라듐과 같은 다양한 금속 위에 코팅된 그래핀 층의 특성을 비교해

보았다. 금이나 팔라듐 위에 코팅된 그래핀은 활발하고 탁월한 전기화학 캐패시터 성능을 보였다. 반면에 그래핀이 알루미늄이나 탄탈륨에 코팅된 경우는 매우 좋지 못하고 불안한 성능을 보였다. 다음의 수학식1로부터 측정된 질량당 정전용량은 대략적으로 50 F/g 정도가 나왔다.

[0032] [수학식 1]

$$C_{sp} = \frac{\int I dV}{m \times \Delta V \times S}$$

[0033]

[0034] 여기서 I는 측정된 전류, V는 가해진 전압, m은 그래핀의 질량, V는 포텐셜 변화 범위, S는 전압 변화속도를 의미한다. 전압변화속도가 1000 mV/s까지 증가하게 되면 일반적으로 약간의 왜곡만 일어난 채로 모양이 유지되었다. 심지어 3000 mV의 높은 전압변화속도에서도, 질량당 정전 용량이 20 F/g정도가 얻어졌다. 이것의 높은 파워 특성 또한 정전류식(Galvanostatic) 충방전 실험을 통해서 관찰되었다. 다음의 수학식2로부터 질량당 정전용량은 72 F/g까지 측정되었다.

[0035] [수학식 2]

$$C_{sp} = \frac{I}{m \times dV/dt}$$

[0036]

[0037] 여기서 I는 가해진 전류, m은 그래핀의 질량, 그리고 dV/dt는 IR 강하가 끝난 후의 방전 커브 기울기 값을 의미한다. IR 강하에 의한 전압 손실은 5 A/g 에서는 무시할만하다(<2%). 이렇게 높은 방전 속도에서도 그래핀 기반 전기화학 캐패시터가 높게 정전용량이 유지되는 경우는 보고가 된 적이 없었다. 전기화학적 임피던스 분광학(spectroscopy) (EIS) 측정으로부터 얻어진 동등한 연속 저항(ESR)은 38 ohm 이었다. 마지막으로 라곤(Ragone) 플롯은 다양한 전류 밀도에서 실행된 충방전 실험을 통해서 구성되었다. 질량당 에너지와 파워는 각각 Esp = $C_{sp}V^2/2$, and $P_{sp} = E_{sp}/t$ 로부터 계산되었다. 여기서 V는 포텐셜, t는 방전그래프에서 시간을 의미한다. 질량당 에너지와 파워는 33.3 A/g에서 측정되었는데 각각 38 Wh/kg 38 kW/kg이 측정되었다. 질량당 에너지와 파워의 최대값은 각각 60 Wh/kg과 60 kW/kg이었다.

[0038] 워킹 전극으로서 팔라듐 위에 올라간 그래핀은 금 위에서의 경우와 비슷한 거동을 보여주었고 좋은 레이트 성능을 보여주었다. 300 mV/s의 전압변화속도까지는 직사각형 모양의 CV 그래프가 얻어졌고 1000 mV에서는 약간의 왜곡만이 발생하였다. 정전류 충방전 그래프는 5 A/g의 높은 전류밀도에서 매우 작은 IR 강하가 일어나고 있는 모습을 보여준다. 그리고 정전용량의 67% 정도가 전류 밀도가 5 A/g에서 58.3 A/g까지 증가했을 때 유지되는 것이 확인되었다. 위에 설명한 것처럼 좋은 레이트 성능 때문에 질량당 파워는 전류밀도 58.3 A/g에서 ~59 kW/kg 정도로 얻어졌다. 전류밀도 33.3 A/g에서는 질량당 에너지와 파워는 각각 37 Wh/kg과 37kW/kg이 얻어졌다.

[0039] 지금까지 설명한 바와 같은 측정 결과는 금속 필름을 그래핀 전극 물질들 중간층으로서 삽입하면 전기화학 캐패시터의 성능을 상당히 향상시킬 수 있다는 것을 시사한다. 금속들의 산화에 대한 저항성과 같은 화학적 특성은 인터페이스(interface) 특성을 결정하고 디바이스의 성능을 향상시키는데 있어서 하나의 중요한 요인이 될 수 있다. 금과 팔라듐은 귀금속들로 일반적으로 표면에 산화층을 형성하지 않는 반면, 알루미늄과 탄탈륨은 쉽게 산화층을 형성하고 이것이 그래핀과 금속 사이의 전기적 기계적 인터페이스 특성을 감소시킬 수 있다. 그러므로 귀금속 코팅은 다른 전류 컬렉터에도 적용될 수 있고 그것이 전기화학 캐패시터의 특성을 향상시킬 수 있다.

[0040] 지금까지 본 발명의 구체적인 실시 예에 관해 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서 여러 가지 변형이 가능함은 물론이다. 그러므로 본 발명의 범위는 설명된 실시 예에 국한되지 않으며, 후술되는 특허청구의 범위뿐만 아니라 이 특허청구의 범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

도면1

