



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년01월30일
(11) 등록번호 10-0880552
(24) 등록일자 2009년01월20일

(51) Int. Cl.⁹

HO1M 4/04 (2006.01) *HO1M 10/02* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0091734(분할)
(22) 출원일자 2007년09월10일
 심사청구일자 2007년09월10일
(65) 공개번호 10-2007-0094721
(43) 공개일자 2007년09월21일
(62) 원출원 특허 10-2006-0108588
 원출원일자 2006년11월03일
 심사청구일자 2006년11월03일
(30) 우선권주장

1020060017611 2006년02월23일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020000068703 A*

JP2001176512 A

WO2005027242 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국전기연구원

경남 창원시 성주동 28-1

(72) 발명자

김익준

부산 동래구 명륜2동 32-58번지

양선혜

경남 김해시 진영읍 좌곤리 388-5번지

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정종옥, 조현동, 진천웅

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 박진

(54) 고용량 전극 활물질, 그 제조방법, 이를 구비한 전극 및에너지 저장 장치

(57) 요 약

본 발명의 활물질은, 이흑연화 탄소를 포함하는 탄소물의 일부 또는 전부의 층간에 산소와 결합시킨 산화흑연 구조를 형성시킨 후 층간내의 산소를 일부 또는 전부를 제거하는 것에 의해 탄소물의 층간에 전기이중층 용량 발현이 가능한 미세공공을 가지는 것을 특징으로 한다. 전기이중층 커패시터용 에너지 저장 활물질의 제조공정으로서는 탄소물을 열처리하여 전처리하는 단계, 전처리된 탄소물을 산화제로 산화시키는 단계를 포함하여 구성되고, 열처리하여 환원시키는 단계를 더 포함하도록 구성될 수 있다. 분말 X선 회절법으로 구한 활물질의 단계별 층간 거리는 전처리 단계에서 0.33~0.36 nm, 산화단계에서 0.5~2.1 nm, 및 환원단계에서 0.34~0.5 nm를 가지는 것을 특징으로 한다. 본 발명은 공정이 단순하면서도 탄소의 층간 거리를 비약적으로 확대시켜 체적당 정전용량이 크고, 또한 전압인가에 따른 전극의 팽창을 저감시키는 효과를 제공한다.

(72) 발명자

문성인

경남 창원시 대원동 대동아파트 103동 1201호

김현수

경남 창원시 상남동 45-1 성원아파트 304동 704호

전민재

부산 남구 대연4동 1086-12번지

이영희

경기 수원시 권선구 금곡동 동성아파트 103동 150
1호

안계혁

경기 수원시 장안구 율전동 170-58

이윤표

충북 청주시 흥덕구 가경동 가경주공2단지 202동
902호

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

탄소물을 열처리 한 후 산화시켜 제조되는 활물질로서, 흑연 유사 결정립 구조로 이루어져 있고, 흑연 유사 미결정립의 전부 또는 일부의 층간 거리가 $0.5 \sim 2.1 \text{ nm}$ 범위내인 것을 특징으로 하는 전기 이중층 캐패시터의 전극 활물질.

청구항 13

탄소물을 열처리하고 산화제로 산화시킨 후 열처리하여 환원시켜 제조되는 활물질로서, 흑연 유사 결정립 구조로 이루어져 있고, 흑연 유사 미결정립의 층간 거리가 $0.34 \sim 0.5 \text{ nm}$ 범위 내인 것을 특징으로 하는 전기 이중층 캐패시터의 전극 활물질.

청구항 14

제13항에 기재된 활물질, 도전재, 바인더 및 집전체를 포함하여 이루어지고, 전극 밀도가 $0.7 \sim 1.1 \text{ g/ml}$ 인 것을 특징으로 하는 전기 이중층 캐패시터의 전극.

청구항 15

제14항에 있어서, 3.0 V 전압인가에 따른 전극 팽창율이 25% 이하이고, 전극 체적당 정전용량이 25 F/ml 이상인 것을 특징으로 하는 전기 이중층 캐패시터의 전극.

청구항 16

제14항에 있어서, 상기 활물질, 도전재 및 바인더의 총 100 중량부에 대해 상기 활물질이 80 내지 95 중량부 포함되어 이루어진 것을 특징으로 하는 전기 이중층 캐패시터의 전극.

청구항 17

음극, 양극 및 전해액을 구비하고, 상기 음극 및 양극 중 적어도 하나는 제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 전극인 전기 이중층 캐패시터.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

명세서**발명의 상세한 설명****기술 분야**

<1> 본 발명은 에너지 저장장치의 전극 활물질, 이를 구비한 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 현재 사용되고 있는 에너지 저장장치의 예로는, 전기이중층 캐패시터, 하이브리드 캐패시터, 리튬이차전지, 태양전지, 또는 연료전지 등을 들 수 있으며, 대표적으로는 리튬이차전지와 수퍼캐피시터로 대표되는 전기이중층 캐패시터(Electrochemical Double Layer Capacitor: EDLC)를 들 수 있다.

<3> 리튬이차전지는 에너지밀도가 20~120Wh/kg로 높다는 장점이 있으나, 출력밀도가 50~250W/kg으로 낮으며, 싸이클 수명특성이 500회 정도로 낮다는 단점이 있다.

<4> 전기이중층 캐패시터는 급속 충방전이 가능하고, 과충방전에 강하고, 화학반응을 수반하지 않기 때문에 장수명 특성과 넓은 온도범위에서 사용이 가능하며 중금속을 포함하지 않기 때문에 친환경적인 점 등, 전지가 가지고 있지 않은 특성을 가지고 있어 이전부터 주로 메모리 백업용 전원 등에 활용되어 왔다.

<5> 최근에는 고용량화 개발이 급격히 진행하여 고성능 에너지 디바이스에의 용도 개발이 진행되어, 태양전지 및 연료전지와의 전력저장 시스템, 하이브리드 자동차 (HEV)에의 엔진 보조전원 등에의 활용도 검토되어지고 있다.

<6> 상기 리튬이차전지와 전기이중층 캐패시터는 단위전지의 구조 및 작동원리에서 매우 유사하지만, 전하의 저장 메커니즘에서 차이를 보인다. 즉, 리튬이차전지에서는 충방전에 따라 전자와 이온이 전극물질의 볼크(bulk)내로 전달되며 패러데이 반응(Faradaic reaction)에 의존하기 때문에 전극물질의 상변이가 수반되는데 비해, 전기 이중층 캐패시터에서는 이러한 패러데이 반응이 개재되지 않기 때문에(non-Faradaic process) 활물질의 상변이 없이 전기 전극/전해질의 계면(전기이중층)에서만 충방전 반응이 일어난다는 특징이 있다.

<7> 한편, 상기 리튬이차전지와 전기이중층 캐패시터의 단점을 보완한 하이브리드 캐패시터가 제안되고 있다.

<8> 전기이중층 캐패시터는 활성탄 등으로 만들어진 한 쌍의 양극과 음극의 분극성 전극을 전해질 이온을 포함하는 전해액 중에 격리막을 사이에 두고 대치하는 구조로 되어 있다. 전극에 직류전류를 인가하면 +극에 전압의 상

승과 함께 용액 중의 음이온이, - 극에는 양이온이 접근해서 이것들에 의해 전극과 용액과의 계면에 형성된 전기이중층을 전기에너지로 이용하는 것이다.

- <9> 종래의 전기이중층 커패시터는 파워밀도는 우수한 반면, 에너지밀도가 떨어지는 문제가 있어, 에너지 디바이스 용도에의 활용에 관해서는 보다 큰 대용량화에의 개발이 필요하게 되었다. 전기이중층 커패시터의 용량을 증가시키기 위해서는 많은 전기이중층을 형성시킬 수 있는 전극 재료의 개발이 필수불가결하다.
- <10> 따라서, 보다 많은 전기이중층을 형성시키기 위해서는 비표면적이 큰 활성탄의 사용이 검토되어 왔지만, 비표면적을 이용한 활성탄소는 질량당 정전용량 (F/g)은 우수한 반면 전극밀도의 저하를 초래하기 때문에 체적 당 정전용량 (F/ml)의 증대에는 한계가 있었다.
- <11> 체적당 정전용량의 증가를 위한 방법으로서 이혹연화성 탄소원료를 탄화 후 가성 알칼리와 함께 고온에서 활성화시키는 알칼리 활성화 방법이 제안되고 있다. 예를 들면, 분극성 전극의 재료로서 이혹연화성 탄소원료를 불활성 분위기에서 $600\sim800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 KOH, CsOH 및 RbOH 등과 같은 가성 알칼리와 함께 활성화하면 흑연과 유사한 미결정립을 가지고, 격자면 층간 거리, d_{002} 가 $0.360\sim0.380\text{ nm}$ 의 비다공성 탄소를 제조하는 것이 가능하다. 이 비다공성 탄소는 비표면적이 $270\text{ }m^2/g$ 이하로 적음에도 불구하고 전기이중층 커패시터의 전극재료로서 이용할 경우 30 F/ml 이상의 높은 체적 당 정전용량을 나타내고, 이는 흑연 유사 미결정립의 층간에 전해질 이온이 용매를 포함해서 인터컬레이션하는 것에 의한 것으로 해석하고 있다.
- <12> 그러나 상기 알칼리 활성화 방법에 의해 제조한 활성탄소는 전기이중층 커패시터의 전극으로서 제조 후 충방전을 반복하면 전해질 이온의 층간에의 침입, 탈리의 반복 현상 및 가스 발생 현상 등에 기인하는 전극의 팽창 또는 균열 및 용기재료의 비틀림 현상에 의해 충방전 싸이클 특성이 저하하는 문제점을 가지고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <13> 전극의 팽창 억제를 위한 방편으로 이혹연화 탄소에 산소를 부여 처리한 후 알칼리 활성화를 행하는 방법을 생각해 볼 수 있으며, 가열에 의해 난이혹연화 탄소를 형성하는 탄소원료 및 가열에 의해 이혹연화 탄소를 형성하는 탄소원료를 혼합한 후, 알칼리 활성화하는 활성탄소 제조방법을 고려해 볼 수 있다.
- <14> 그러나 고온에서 알칼리 활성화 방법은 용기와 활성탄소와의 반응에 의한 불순물의 혼입 및 제조장비의 부식을 초래하기 쉽고, 알칼리 활성화 방법 활성탄소의 팽창억제를 위한 기타 공정의 도입으로 인해 제조단가의 증가를 초래하는 등, 알칼리 활성화 방법에 의한 체적 당 고용량 활성탄소 제조공정은 상용화하기에는 많은 난제를 안고 있는 실정이다.
- <15> 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 기존의 알칼리 활성화 방법에 의해 제조하는 활성탄소와는 달리 이혹연화 탄소를 포함하는 탄소물을 일부 또는 전부를 산화시켜 산화흑연 구조를 형성시켜 얻거나 이에 더하여 열처리하여 환원하는 공정에 의해 공정이 단순하면서도 탄소의 층간 거리를 비약적으로 확대시켜 체적 당 정전용량이 크고, 또한 전압인가에 따른 전극의 팽창을 저감시키는 전극 활물질의 제조방법, 전극 활물질, 전극, 및 에너지 저장장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

- <16> 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명은,
- <17> 탄소물을 열처리하여 전처리하는 단계; 및 상기 전처리된 탄소물을 산화제로 산화시키는 단계;를 포함하여 이루어진 에너지 저장 장치의 전극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- <18> 또한, 상기 산화된 탄소물을 세척하고 건조하는 단계를 더 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치의 전극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- <19> 또한, 상기 산화된 탄소물을 열처리하여 환원시키는 단계를 더 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치의 전극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- <20> 또한, 상기 탄소물은 이(易)혹연화 탄소이거나 이혹연화탄소를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치의 전극 활물질의 제조방법을 제공한다.

- <21> 또한, 상기 이흑연화 탄소 원료로서는 염화비닐계 수지, 폴리아크릴니트릴 등의 지방족계 고분자화합물, 메조페이스 팫치, 폴리아미드 등의 방향족계 고분자 화합물, 석탄계 팫치, 석유 코크스, 석탄 코크스, 메조 카본 마이크로 비즈, 메조페이스 팫치 방사성 섬유로 이루어지는 군에서 일종 이상 선택되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치의 전극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- <22> 또한, 상기 전처리하는 단계는 불활성 가스 분위기 중, 300 ~ 2000°C의 온도범위에서 2 ~ 24 시간을 열처리하는 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치의 전극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- <23> 또한, 상기 산화시키는 단계는 탄소물을 산화제를 포함하는 혼합 용액내에서 산화시키는 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치의 전극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- <24> 또한, 상기 산화제는 HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, H_3AsO_4 , HF , H_2SeO_4 , HClO_4 , CF_3COOH , $\text{BF}_3(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, HSO_3F , H_5IO_6 , KMnO_4 , NaNO_3 , KClO_3 , NaClO_3 , NH_4ClO_3 , AgClO_3 , HClO_3 , NaClO_4 , NH_4ClO_4 , CrO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, PbO_2 , MnO_2 , As_2O_5 , Na_2O_2 , H_2O_2 , N_2O_5 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 및 CH_3OH 이루어지는 군에서 하나 이상 선택되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치의 전극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- <25> 또한, 상기 산화시키는 단계는, 상기 탄소물 1 중량부에 대해 상기 산화제를 0.5 ~ 10 중량부 첨가하는 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치의 전극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- <26> 또한, 상기 산화시키는 단계는 0 ~ 100°C에서 행하는 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치의 전극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- <27> 또한, 상기 산화된 탄소물을 열처리하여 환원시키는 단계는 10^{-1} torr 이상의 고진공파, 불활성 또는 환원성 가스 분위기에서 100~1000 °C의 온도에서 0.1~100 시간 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치의 전극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- <28> 본 발명은 또한, 탄소물을 열처리 한 후 산화시켜 제조되는 활물질로서, 흑연 유사 미결정립의 일부 또는 전부의 층간 거리가 0.5 ~ 2.1 nm 범위내인 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치의 전극 활물질을 제공한다.
- <29> 본 발명은 또한, 탄소물을 열처리하고 산화제로 산화시킨 후 열처리하여 환원시켜 제조되는 활물질로서, 흑연 유사 미결정립의 층간 거리가 0.34~0.5 nm 범위 내인 것을 특징으로 하는 에너지 저장장치의 전극 활물질을 제공한다.
- <30> 본 발명은 또한, 상기 활물질, 도전재, 바인더 및 집전체를 포함하여 이루어지고, 전극 밀도가 0.7 ~ 1.1 g/ml인 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치의 전극을 제공한다.
- <31> 또한, 3.0 V 전압인가에 따른 전극 팽창율이 25% 이하이고, 전극 체적당 정전용량이 25 F/ml 이상인 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치의 전극을 제공한다.
- <32> 또한, 상기 활물질, 도전재 및 바인더의 총 100 중량부에 대해 상기 활물질이 80 내지 95 중량부 포함되어 이루어진 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치의 전극을 제공한다.
- <33> 본 발명은 또한, 음극, 양극 및 전해액을 구비하고, 상기 음극 및 양극 중 적어도 하나는 상기의 제조방법으로 제조된 활물질을 포함하여 이루어진 에너지 저장 장치를 제공한다.
- <34> 또한, 상기 음극 및 양극 중 적어도 하나는 전극 밀도가 0.7 ~ 1.1 g/ml인 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치를 제공한다.
- <35> 또한, 상기 전해액은 4급 암모늄염, 4급 이미다죠리움염, 4급 페리지니움염, 4급 호스호니움염, 및 리튬염으로 구성되는 군에서 적어도 일종을 포함하는 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치를 제공한다.
- <36> 또한, 양극 및 음극 중 적어도 하나는 3.0 V 전압인가에 따른 전극 팽창율이 25% 이하이고, 전극 체적당 정전용량이 25 F/ml 이상인 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치를 제공한다.
- <37> 이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- <38> 먼저 본 발명에 따른 전극 활물질 및 그 제조방법을 설명한다.
- <39> 본 발명의 일실시예에 따른 전극 활물질의 제조방법은, 탄소물을 열처리하여 전처리하는 단계, 및 상기 전처리된 탄소물을 산화제로 산화시키는 단계를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 한다. 상기 구성에서, 상기 산화된

탄소물을 세척하고 건조하는 단계를 필수 구성으로 더 포함할 수 있다. 특히, 상기 산화된 탄소물을 열처리하여 환원시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

<40> 즉, 탄소물의 휘발성분을 제거하거나 결정성을 개선하기 위한 전처리 단계와 탄소물을 산화시키는 산화처리 단계를 포함하여 이루어지며, 이에 더하여 산화처리 단계에서 포함되는 불순물을 제거하기 위한 세척단계와 산화처리단계에서 생성된 산소의 일부 또는 전부를 제거하는 환원시키는 단계를 더 포함하여 구성될 수 있다.

<41> 본 발명에 있어서, 상기 탄소물은 전처리 및 산화처리를 통하여 전기화학적 특성이 우수해지는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 또한, 열처리하여 환원시키는 단계를 통하여 더 우수해지는 것도 제한되지 않고 사용될 수 있다. 난흑연화 탄소를 사용할 수도 있으며, 예의 실험을 거듭한 결과 흑연 유사 미결정립을 주성분으로 하는 이흑연화 탄소가 가장 바람직하게 사용될 수 있다.

<42> 상기 이흑연화 탄소 원료로서는 예를 들면 염화비닐계 수지, 폴리아크릴나트릴 등의 지방족계 고분자화합물, 메조 페이스 팅치, 폴리아미드 등의 방향족계 고분자 화합물, 석탄계 팅치, 석유 코크스, 석탄 코크스, 메조 카본 마이크로 비즈, 메조페이스 팅치 방사성 섬유로 이루어지는 군에서 일종 이상 선택될 수 있다.

<43> 상기 이흑연화 탄소의 입자크기로서는 사용하는 이흑연화 탄소의 종류에 따라 적합한 범위가 정해지지만, 일반적으로 규정하지 않고 200 μm 이하, 바람직하게는 10~100 μm 범위내가 좋다.

<44> 상기 열처리하여 전처리하는 단계는, 탄소물을 불활성 분위기하에서 300~2000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 예를 들면, 아르곤 또는 질소 분위기에서 2~24 시간 내에서 열처리를 행한다. 상기 전처리를 통하여 탄소 성분에 포함되는 휘발 성분을 제거하고 시간과 온도의 조절에 의해 Lc (미소 결정입자)의 크기를 조절하는 것이 가능하며 바람직하게는 600~1500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4~24 시간 열처리하는 것이 좋다.

<45> 상기 산화시키는 단계는 산화제를 이용하여 탄소물을 산화시키는 과정으로서, 과산화물 등의 산화제를 포함하는 혼합 용액에서 흑연 유사 미결정립을 가지는 이흑연화 탄소분말을 포함하는 탄소물을 산화시키는 것이 바람직하다.

<46> 상기 산화제로서는 특별히 제한되지 않는다. 일례로는 HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, H_3AsO_4 , HF , H_2SeO_4 , HCIO_4 , CF_3COOH , $\text{BF}_3(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, HSO_3F , H_5IO_6 , KMnO_4 , NaNO_3 , KCIO_3 , NaClO_3 , NH_4ClO_3 , AgClO_3 , HCIO_3 , NaClO_4 , NH_4ClO_4 , CrO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, PbO_2 , MnO_2 , As_2O_5 , Na_2O_2 , H_2O_2 , N_2O_5 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 및 CH_3OH 이루어지는 군에서 하나 이상 선택하여 사용할 수 있다.

<47> 산화처리 반응은 산화제와 과산화물을 포함하는 혼합 용액에서 탄소물의 흑연 유사 미결정체의 층간에 산화제와 과산화물이 침입해서 층면의 탄소 (Cn^+)와 이온결합을 형성하는 것에 의해 층간 화합물을 형성한 후, 최종적으로 흑연 유사 미결정체의 층간에 안정한 산소 관능기를 형성시키거나 산소 가교를 형성시키는 것에 의한다.

<48> 실험은 일반적으로 탄소물을 비이크, 플라스크 또는 온도 조절이 가능한 욕조에서 산화제와 과산화물과 함께 혼합하여 마그네틱 바를 이용한 교반 또는 초음파 교반하여 산화시키고, 교반 온도는 과산화물의 분해와 비등점을 고려하여 처리온도를 0~100 $^{\circ}\text{C}$ 로 하는 것이 바람직하다.

<49> 과산화물 등의 산화제의 사용량은 과산화물의 종류에 따라 다르기 때문에 일정하게 규정하지 않지만 전처리된 탄소물에 대해 산화제는 0.5~10의 중량비로 혼합하고 교반시간은 0.1~48 시간의 범위 내에서 조절하는 것이 바람직하다.

<50> 상기 세척 공정은 산화 처리공정이 완료된 탄소물의 내부 또는 외부에 잔존하는 과산화물 등의 산화제 성분을 제거하기 위해 염산 또는 다량의 물과 함께 교반 후 여과 공정을 반복하여 배수의 pH가 6~7이 될 때까지 세척한다.

<51> 세척 후 50~200 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 대기 중 건조 또는 10^{-1} torr 이상의 고진공 상태에서 1~24 시간 동안 건조하는 것이 좋다.

<52> 상기 열처리하는 단계에서는 10^{-1} torr 이상의 고진공 상태, 불활성 또는 환원성 가스 분위기에서 100~1000 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 필요에 따라 다단계의 열처리 온도 선정과 시간을 선정할 수 있다. 세부적인 열처리 온도별 시간은 바람직하게는 100~500 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서는 0.1~100시간 열처리하고, 500~1000 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서는 0.1~10시간 동안 열처리하는 것이 바람직하다.

- <53> 이렇게 제조된 전극 활물질 탄소 분말은 X선 회절법에 의해 층간거리를 구할 수 있다. Cu K α ($\lambda=0.15418\text{ nm}$)선을 이용한 X선 회절 실험에서 전처리 단계에서는 2θ 가 $24.7\sim27.0^\circ$ 에서 결정 피크가 관찰되고, 산화단계에서 관찰되는 $4.2\sim17.7^\circ$ 의 결정 피크는 환원단계에서 소실되고 $17.7\sim26.0^\circ$ 의 결정 피크가 생성된다. Bragg 법칙에 의해 구한 본 발명의 각 단계 후의 흑연 유사 미결정립의 층간거리는 전처리단계에서 $0.33\sim0.36\text{ nm}$, 산화 단계에서 $0.5\sim2.1\text{ nm}$, 및 환원단계에서 $0.34\sim0.5\text{ nm}$ 를 가진다.
- <54> 이는 전처리 공정이 완료된 이후연화 탄소 등의 탄소물의 흑연 유사 미결정립의 층간 거리 (d_{002})가 $0.33\sim0.36\text{ nm}$ 인 것에 비해 산화처리 공정에 의해 흑연 유사 미결정립의 층간 거리가 비약적으로 확대된 것을 의미하고, 층간 거리의 확대 정도는 층간에 삽입되는 화학종의 크기와 배열상태에 따라 조절이 가능한 것을 의미한다. 또한, 열처리에 의한 환원처리 공정에서 산소를 일부 또는 전부를 제거하는 것에 의해 흑연 유사 미결정립의 층간을 축소시켜 전기화학적으로 안정한 미세공공이 형성되는 것을 의미한다.
- <55> 이하에서는 상기 활물질을 구비한 에너지 저장 장치의 전극을 설명한다.
- <56> 본 발명에 따른 에너지 저장 장치의 전극은, 탄소물을 열처리 한 후 산화시켜 제조된 활물질, 도전재, 바인더 및 집전체를 포함하여 이루어지고, 전극 밀도가 $0.7\sim1.1\text{ g/ml}$ 인 것을 특징으로 한다.
- <57> 상기 활물질은 전술한 제조방법에 의해 제조되는 것이 바람직하다.
- <58> 본 발명에 따른 상기 활물질을 구비한 탄소 전극의 제조방법은 특별히 규정하지 않지만, 예를 들면 종래의 활성 탄소를 이용한 경우와 동일한 방법으로 제조하는 것이 가능하다. 예를 들면, 시트 (sheet) 형상의 전극을 제작하는 경우에는 본 발명에서 제조한 활물질을 $10\sim100\text{ }\mu\text{m}$ 정도로 분쇄해서 분급한 후 예를 들면 탄소 분말에 도전성을 부여하는 도전성 보조제 혹은 도전제 (카본 블랙 등)과 예를 들면 결착제 혹은 바인더 (Polytetrafluoroethylene, 이하 PTFE)를 첨가해서 혼합하고, 혼합물을 를 프레스를 통해 압연하여 시트 형상으로 제조한다.
- <59> 여기서 도전제로서는 카본 블랙 외에 분말 형상의 그라파이트, 카본 나노튜브 등을 사용하는 것이 가능하고, 바인더로서는 PTFE 이외에 CMC (Carboxymethylcellulose), PVA (Polyvinyl alcohol), PVDF (Polyvinylidene fluoride), PVP (Polyvinylpyrrolidone), MC (메틸 셀룰로오스), 라텍스 계열인 에틸렌-염화비닐 공중합수지, 염화비닐리덴 라텍스, 염소화 수지, 초산 비닐 수지, 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐 포름알, 비스페놀계 에폭시 수지, Styrene Butadiene Rubber(SBR) 계열인 부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 니트릴 부타디엔 고무, 우레탄 고무, 실리콘 고무 및 아크릴 고무 등을 사용하는 것이 가능하다. 이 때 본 발명에서 개발한 활성탄소와 도전제 (카본 블랙) 및 바인더 (PTFE)과의 배합 중량비는 예를 들면, $10\sim1 : 0.3\sim10 : 0.3\sim1$ 정도에서 조정이 가능하며, 바람직하기로는 상기 활물질, 도전재 및 바인더의 총 100 g 중량부에 대해 상기 활물질이 80 g 내지 95 g 중량부 포함되어 이루어진 것이 바람직하다.
- <60> 또한 전극을 형성하기에는 활성탄소와 카본 블랙을 균등하게 분포시키고 PTFE의 섬유와 엉켜진 구조로 충분히 혼합시킨 후 를 프레스를 통해 종축과 횡축으로 반복 압연할 필요가 있다.
- <61> 상기와 같은 구성을 갖는 본 발명에 따른 전극의 밀도는 $0.7\sim1.1\text{ g/ml}$ 이었으며, 3.0 V 전압인가에 따른 전극 팽창율이 25% 이하이고, 전극 체적당 정전용량이 25 F/ml 이상인 것을 중요한 물성으로 하고 있어, 에너지 저장 장치 특히 전기이중층 캐패시터, 하이브리드 캐패시터의 전극에 우수하게 사용될 수 있다.
- <62> 이하에서는 본 발명에 따른 에너지 저장 장치를 설명한다.
- <63> 본 발명에 따른 에너지 저장 장치는 음극, 양극 및 전해액을 구비하고, 상기 음극 및 양극 중 적어도 하나는 전술한 제조방법으로 제조된 활물질을 포함하여 이루어진 것을 특징으로 한다. 상기 음극 및 양극 중 적어도 하나는 전극 밀도가 $0.7\sim1.1\text{ g/ml}$ 인 것이 바람직하다. 상기 음극, 양극은 전술한 에너지 저장 장치의 전극일 수 있다. 전술한 활물질을 포함하는 전극은 3.0 V 전압인가에 따른 전극 팽창율이 25% 이하이고, 전극 체적당 정전용량이 25 F/ml 이상인 것을 특징으로 한다. 특히 상기 에너지 저장 장치는 이온의 삽입/탈리를 이용하는 에너지 저장 장치일 수 있으며 특히 전기이중층 캐패시터일 수 있다.
- <64> 본 발명에 따른 전극 활물질을 전극의 구성 성분으로 이용할 경우, 흑연 유사 미결정립 중의 다수의 탄소 층간에 형성된 미세공공이 전기이중층을 형성하는 계면으로서 효과적으로 기능한다. 이 결과, 본 발명의 전극 활물질을 이용하여 제조한 활성탄소 전극을 격리막을 사이에 두고 양극과 음극에 배치하고 전해액을 함침하여 전기이중층 커패시터를 제조하면 전기이중층 커패시터의 정전용량 및 에너지밀도를 충분히 향상시키는 것이 가능하다. 전기이중층 커패시터에 전압을 인가하면 용매화한 전해질 이온이 활성탄소의 흑연 유사 미결정립의 층간에

형성된 미세공공에 침입하여 전기이중층을 형성하여 용량이 발현된다.

<65> 종래의 알칼리 활성화 방법에 의해 제조한 활성탄소도 상술한 바와 같이 이혹연화 탄소의 흑연 유사 미결정립의 층내에 전해질 이온이 침입하는 것에 의해 용량이 발현한다. 알칼리 활성화 방법은 이혹연화 탄소를 KOH, NaOH, RbOH, CsOH 등의 가성 알칼리와 함께 혼합한 후 불활성 분위기하 600~800 °C에서 활성화시키는 방법으로 고온에서 활성화된 알칼리 이온들에 의해 탄소 입내에 부분적 미세 균열을 발달시킨다. 알칼리 활성화 방법에 의해 제조한 활성탄소를 전기이중층 커패시터에 적용하면, 활성탄소의 미세균열이 전해질 이온의 출입 통로의 역할을 하므로 활성탄소의 흑연 유사 미결정립의 층간으로 침투를 가능하게 한다.

<66> 그러나, 알칼리 활성화 방법에 의해 제조한 활성탄소의 흑연 유사 미결정립의 층간 거리 (d_{002})는 일반적으로 0.360 ~ 0.380 nm이므로 전해질 이온 반경과의 관계를 고려하면 전해질 이온에 의한 층간 내의 침입에 따른 출입 저항은 클 것으로 예상할 수 있다. 일반적으로 전기이중층 캐퍼시터 또는 하이브리드 캐퍼시터에 사용하는 전해질 (이온 반경)로서는 LiBF₄ (Li⁺ : 0.18 nm, BF₄⁻ : 0.26 nm), Et₄NBF₄ (Et₄N⁺ : 0.455 nm, BF₄⁻ : 0.26 nm), Et₃MeNBF₄ (Et₃MeN⁺ : 0.425 nm, BF₄⁻ : 0.26 nm), LiPF₆ (Li⁺ : 0.18 nm, PF₆⁻ : 0.305 nm)가 사용되고 이를 전해질 이온이 0.360~0.380 nm의 흑연 유사 미결정립의 층간 내에 침입하기 위해서는 전기이중층 커패시터에 3.5 V 이상의 고전압으로 전계 활성화를 행한 후 낮은 전압에서의 용량을 얻는 방식이 채택되고 있거나 전해질 이온들의 무리한 층간 내부로서의 출입에 따른 출입저항의 증가와 활성탄소의 팽창과 수축이 반복됨으로서 전기이중층 커패시터의 충방전 수명을 감소시키는 원인으로 작용한다.

<67> 그러나 본 발명에서 제조한 전극 활물질은 흑연 유사 미결정립의 층간 거리가 0.34~0.5 nm의 범위를 가지므로 전해질 이온의 탄소층 내부로의 출입저항이 적고, 탄소의 수축 팽창이 억제된다.

<68> 한편, 본 발명의 에너지 저장 장치, 특히 전기이중층 커패시터는 전술한 바와 같이 적어도 하나가 전술한 전극 활물질을 구비한 양극과 음극을 가지고 있고 격리막을 사이에 두고 배치한 구조로 전해액을 함침하고 있다. 이 탄소 전극에 포함되는 활물질은 본 발명에서 개발한 흑연 유사 층간 결정구조를 가지는 이혹연화 탄소로 미결정립의 층간 거리는 0.34~0.5 nm를 가지고 각각의 탄소 층간에 형성된 미세공공은 전해질 이온들에 의해 전기이중층이 형성되는 계면으로서 작용하기 때문에 전극 체적 당 정전용량이 적어도 25 F/cc 이상과 낮은 내부저항을 가지는 것을 특징으로 한다.

<69> 또한 본 발명의 전기이중층 커패시터에 이용하는 전해액에는 특별히 규정하지 않고, 공지의 전기이중층 커패시터에 사용되고 있는 전해액을 사용하는 것이 가능하다. 전해액을 수계로 사용할 경우, 이혹연화 탄소를 포함하는 탄소물의 제조공정은 상기 공정 중 환원단계를 생략하는 것이 가능하다. 단, 수계 전해액은 전기화학적으로 분해전압이 낮아 커패시터의 사용전압이 1 V 이하로 제한되므로 유기용매 (비수계) 전해액이 사용전압을 높이는 데 유리하다.

<70> 전해액의 종류는 특별히 규정하지는 않지만 일반적으로 용질의 용해도, 해리도, 액의 점성을 고려해서 선택하고 높은 전도율이면서 높은 전위창의 전해액인 것이 바람직하다. 4급 암모늄염, 4급 이미다조리움염, 4급 피리지니움염, 4급 호스호니움염, 및 리튬염으로 구성되는 군에서 적어도 일종을 포함하여 사용하는 것이 좋으며, 대표적인 예로서 Et₄NBF₄ (Tetraethylammoniumtetrafluoroborate) 또는 Et₃MeNBF₄ (Triethylmethylammoniumtetrafluoroborate)와 같은 4급 암모늄염을 PC (Propylene carbonate) 및 AcN (Acetonitrile) 등과 같은 유기용매에 용해한 것을 사용한다.

효과

<71> 본 발명에 따른 활물질은 기존의 알칼리 활성화 방법에 의해 제조하는 활성탄소와는 달리 공정이 단순하면서도 탄소의 층간 거리의 확대에 의해 형성된 미세공공에 의해 체적 당 정전용량이 크고, 또한 전압인가에 따른 전극의 팽창을 저감시키는 효과를 제공하여 에너지 저장장치의 활물질로 유용하며 특히 전기이중층 캐퍼시터 또는 활성탄소를 한쪽 전극에 사용하는 하이브리드 저장 디바이스에 적용될 수 있고, 많은 에너지를 모아두었다가 수십초 또는 수분동안에 높은 에너지를 발산하는 동력원으로 기존의 콘텐서와 2차 전지가 수용하지 못하는 성능 특성 영역을 채울 수 있는 유용한 부품으로 휴대폰 또는 AV, 카메라와 같은 휴대통신기기 및 가전제품의 메모리 백업용 전원과 무정전전원장치 (UPS), 하이브리드 전기자동차 (HEV) 등의 주전원 및 보조전원 등으로 유용하게 활용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<72> 이하에서는 본 발명의 구체적인 실험 실시예 및 비교예를 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위해 제공하는 것일 뿐, 본 발명의 기술적 범위를 한정하는 것은 아니다.

<73> <실시예>

<74> 이흑연화 탄소로서의 석탄계 니들 코크스를 이용하여 본 발명에서 개발한 전처리 공정, 산화처리 공정 및 세척과 열처리 환원 공정을 거쳐 전기이중층 캐퍼시터전극용 활성탄소를 제조하였다.

<75> 전처리 공정으로서 이흑연화 탄소를 Ar 가스 분위기 중 750 °C에서 4 시간 열처리를 하였고, 산화 처리 공정으로서 열처리가 완료된 탄소 분말 5 g을 500 ml의 등근바닥 플라스크에 35 g의 NaClO₃ 분말과 HNO₃ 150 ml과 함께 상온에서 24 시간 교반시켰다. 세척과 건조 공정으로서, 산화처리가 완료된 탄소분말을 여과 장치를 통해 걸러낸 후, 탄소 분말은 HCl : 중류수의 체적비가 1 : 3의 비율인 HCl 40ml와 중류수 120ml이 들어있는 비이크에 넣고 상온에서 1 시간 교반하고, 여과장치에서 과량의 중류수로 세척하여 배수가 약 pH 7이 될 때까지 세척하였다. 마지막으로 탄소의 불순물 제거를 위해서 에탄올과 중류수를 1 : 1로 섞은 용액으로 교반을 한 뒤, 여과장치를 이용해서 걸러내고 80 °C로 유지된 건조기에서 1 시간 방치 후 150 °C에서 10⁻¹ torr의 진공도를 유지하는 진공건조기에서 12 시간 동안 열처리시켰다.

<76> 전처리 공정, 산화처리 공정 및 세척과 열처리 환원 공정이 완료된 탄소 분말의 X선 회절 측정에 의한 유사 흑연 미결정립의 층간 거리는 0.38 nm를 나타내었다. 이 활성탄소 분말을 이용하여 제조한 전극 밀도는 0.90 g/ml 이었고, 이 전극을 이용하여 제조한 전기이중층 커패시터의 0~3 V에서의 중량 및 체적 당 정전용량은 각각 36.2 F/g 및 30.2 F/ml를 나타내었다. 1 kHz에서의 AC 저항은 0.45 Ω을 나타내었다.

<77> <비교예 1>

<78> 상기 실시예에서 전처리공정만을 수행하여 재료 특성 실험을 행하였다. 즉, 이흑연화 탄소로서 석탄계 니들 코크스를 이용하였고, 이 니들 코크스를 아르곤(Ar) 가스 분위기 중 750 °C에서 4 시간 열처리를 행하였다. 전처리가 완료된 이흑연화 탄소의 X 선 회절 측정에 의해 흑연 유사 미결정립의 격자면 002에 대응하는 층의 층간 거리 (d_{002})는 0.346 nm를 나타내었다. 이 탄소 분말을 이용하여 제조한 전극 밀도는 1.21 g/ml이었고, 이 전극을 이용하여 제조한 전기이중층 커패시터의 0~3 V에서의 중량 및 체적 당 정전용량은 각각 4.9 F/g 및 4.7 F/ml를 나타내었다. 1 kHz에서의 AC 저항은 0.6 Ω을 나타내었다.

<79> <비교예 2>

<80> 이흑연화 탄소로서의 석탄계 니들 코크스를 이용하여 전처리 공정, 알칼리 활성화 공정, 세척 공정 및 환원처리 공정을 거쳐 전극 활물질용 탄소를 제조하였다.

<81> 전처리 공정으로서 이흑연화 탄소를 Ar 가스 분위기 중 750 °C에서 4 시간 열처리를 하였고, 알칼리 활성화 공정으로서 전처리가 완료된 탄소분말 10 g을 Ni 용기에 KOH 40 g과 함께 장입한 후 Ar 가스 분위기 중 800 °C에서 2 시간 동안 활성화시켰다. 활성화 과정에서 탄소 분말 내부에 혼입된 불순물을 제거하기 위하여 세척 공정에서는 과량의 중류수와 함께 500 ml의 비이크에 장입하여 24 시간 교반한 후 여과 장치에서 과량의 중류수를 흘려 배수의 pH가 ~7이 될 때까지 세척하고 80 °C로 유지된 건조기에서 1시간 동안 건조하였다. 환원처리 공정에서는 건조된 탄소 분말을 수소가스 분위기 중 750 °C에서 2 시간 열처리하였다.

<82> 전처리 공정, 알칼리 활성화 공정, 세척 공정 및 환원처리 공정이 완료된 탄소 분말의 X선 회절 측정에 의한 유사 흑연 미결정립의 층간 거리 (d_{002})는 0.360 nm를 나타내었다. 이 탄소 분말을 이용하여 제조한 전극 밀도는 1.06 g/ml이었고, 이 전극을 이용하여 제조한 전기이중층 커패시터를 0~4 V의 충방전을 3 회 실시한 후 0~3 V에서의 중량 및 체적 당 정전용량은 각각 30.1 F/g 및 26.4 F/ml를 나타내었다. 1 kHz에서의 AC 저항은 2.05 Ω을 나타내었다.

<83> <비교예 3>

<84> 기준의 비표면적을 이용하는 활성탄소로서 RP20 (Kuraray chemical Co. 비표면적 : 1980m²/g)을 이용하여 전극 및 전기이중층 커패시터를 제조하였다. 전극 제조 공정은 전극 제조방법에 기술한 바와 같고, 전극은 활성탄소의 공공 (pore) 내부의 수분을 충분히 제거하기 위하여 150 °C에서 10⁻¹ torr의 진공도를 유지하는 진공건조기에서 12 시간 동안 건조시켰다.

- <85> 활성탄소 분말의 X 선 회절 측정에 의한 d_{002} 에 해당하는 회절 피크는 확인되지 않았다. 이 활성탄소 분말을 이용하여 제조한 전극 밀도는 0.56 g/ml이었고, 이 전극을 이용하여 제조한 전기이중층 커패시터의 0~3 V에서의 중량 및 체적 당 정전용량은 각각 34.6 F/g 및 16.2 F/ml를 나타내었다. 1 kHz에서의 AC 저항은 0.90 Ω을 나타내었다.
- <86> <실험예>
- <87> 상기 실시예 및 비교예에 있어서의 각 특성의 측정 방법과 전극 및 전기이중층 커패시터의 제조 방법은 다음과 같다.
- <88> (a) 격자면 충간거리
- <89> 탄소층의 충간 거리 (d)는 X선 회절법에 의한 측정한 회절 피크로부터 계산하였다. 그라파이트 모노크로메터에 의해 단색화한 Cu K α ($\lambda=0.15418$ nm)선을 이용하여 X선 회절 피크를 구하고 아래의 Bragg의 법칙에 의해 계산하였다.
- <90>
$$d = \lambda / (2 \sin \theta) \quad \dots (1)$$
- <91> (b) 전극 제조
- <92> 10~100 μm 범위로 분급된 탄소 분말 80 중량비에 카본 블랙 10 중량비, PTFE 10 중량비를 첨가하여 혼합, 혼련하여 두께 1 mm의 시트를 를 프레스에서 종축과 횡축을 반복하여 약 15 회의 압연을 거쳐 두께 150 μm 의 시트 형상의 탄소 전극을 제조하였다.
- <93> (c) 전극 밀도
- <94> 탄소 전극을 150 °C에서 0.1 torr의 진공상태에서 12 시간동안 진공 건조시킨 후, 전극 질량을 전극 외형의 체적으로 나눈 값을 밀도로 계산하였다.
- <95> (d) 전기이중층 캐퍼시터제조
- <96> 시트 형상의 탄소 전극을 집전체인 에칭 알루미늄 호일에 도전성 접착제를 통해 부착하고, 150 °C의 표면온도를 유지하는 롤 프레스를 통해 결착력을 향상시켰다. 전극은 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 으로 재단하고 전극이 부착되지 않은 집전체의 한쪽 끝 면은 길이 방향으로 길게 재단하여 단자로서 활용하였다. 탄소 전극, 격리막 (Celgard 3501) 및 3 면이 밀폐된 라미네이트 폴리마 봉지 (pouch)를 이용하여 「집전체A/탄소전극A/격리막/탄소전극B/집전체B」의 순서로 겹쳐서 쌓은 후 폴리마 봉지에 집어넣고, 진공 감·가압이 가능한 전해액 주입기에서 AcN에 1.2 M의 Et₄NBF₄이 용해된 전해액을 함침하고 진공 팩하였다. 폴리마 봉지에는 과전압의 인가전압에서 발생할 수 있는 가스를 따로 분리 제거할 수 있는 공간을 미리 확보하였다.
- <97> (e) 정전용량의 측정
- <98> 전기이중층 커패시터의 정전용량은 충방전 시험기 (MACCOR, 모델명 MC-4)에서 정전류법으로 충전과 방전을 행하였다. 구동전압은 0~3 V 혹은 0~3.5 V의 전압에서, 인가 전류밀도는 2 mA/cm²의 조건으로 측정하였다. 전기이중층 커패시터의 정전용량은 3 번째의 정전류 방전에서의 시간-전압 곡선에서 아래의 식에 의해 계산하였다.
- <99>
$$C (\text{정전용량}, F) = dt \cdot i / dV \quad \dots (2)$$
- <100> 활성탄소 중량 당 정전용량 (F/g)과 전극 체적 당 정전용량 (F/ml)은 상기 (2)식에서 계산한 정전용량을 양쪽 전극내의 활물질 탄소의 중량과 전극의 체적으로 나눈 값을 나타낸다.
- <101> (f) AC 저항 측정
- <102> 전기이중층 커패시터의 내부저항은 3 번째의 정전류 방전 후 임피던스 분석기 (Zahner IM6)를 이용하여 측정하였다. 내부저항 거동은 100 kHz ~ 2.5 MHz의 주파수 범위에서 행하였고, 본 발명에서 실시예 및 비교예에서 명시한 수치는 1 kHz에서의 AC 저항 값을 나타낸다.
- <103> 상기의 실시예 및 비교예에 대한 상기 실험결과를 표 1에 나타내었다.

[표 1]

	격자면 층간거리 (nm)	전극밀도 (g/ml)	정전용량 (F/g)	정전용량 (F/cc)	저항(at 1kHz) (Ω)
실시예	0.380	0.90	36.2	30.3	0.45
비교예1	0.346	1.21	4.9	4.6	0.60
비교예2	0.360	1.06	30.1	26.4	2.05
비교예3	-	0.56	34.6	16.2	0.90

<106> 상기 표에 나타난 바와 같이, 본 발명에서 개발한 이흑연화 탄소를 이용하여 전처리 공정, 산화처리 공정 및 세척과 열처리에 의한 환원 공정을 통해 제조한 실시예의 탄소분말의 격자면 층간 거리 (0.380 nm)는 동일 탄소원료를 이용하여 전처리 공정만을 실시한 비교예 1의 탄소분말의 격자면 층간 거리 (0.346nm)보다 비약적으로 확대된 것임을 알 수가 있고, 이 결과로부터 탄소분말의 격자면 층간 거리는 산화 및 환원처리 공정에서 확대된 것으로 이해할 수 있다. 또한, 실시예에서의 전기이중층 커패시터의 체적당 정전용량 (F/ml)이 증가한 것은 흑연 유사 미결정립의 층간 거리 확대에 의한 탄소 층간에 형성된 미세공공이 전해질 이온들에 의한 전기이중층 형성 계면으로 작용하는 것으로 생각되어 진다.

<107> 또한 실시예에서의 흑연 유사 미결정립의 격자면 층간 거리 (0.380nm)는 비교예 2의 동일 탄소원료를 사용하여 알칼리 활성화 처리한 탄소분말의 흑연 유사 미결정립의 층간 거리 (0.360nm)보다 크고, 실시예에서의 전기이중층 커패시터의 특성은 비교예 2의 전기이중층 커패시터보다 특성이 우수한 것을 알 수가 있다. 이는 흑연 유사 미결정립의 층간 거리의 증가에 의한 미세공공에로의 전해질 이온들의 출입에 따른 저항이 낮은 것과 전해질 이온들의 반복 출입에 따른 탄소 분말의 수축, 팽창 현상이 적은 것에 기인한 것으로 고찰할 수 있다.

<108> 한편, 실시예에서의 전기이중층 커패시터의 전극 체적 당 정전용량은 비교예 3의 비표면적계 활성탄소를 이용한 전기이중층 커패시터보다 약 2 배가 많은 것을 알 수가 있고, 실시예에서의 전기이중층 커패시터의 저항도 비교예 3의 비표면적계 활성탄소를 이용한 전기이중층 커패시터에 비해 낮은 것을 알 수 있다.

<109> 이상의 결과로부터 본 발명을 통해 제조된 활성탄소의 격자면 층간 거리는 제한되지 않으나 0.34~0.5 nm의 우수한 특성을 나타내고, 이를 이용한 전기이중층 커패시터의 체적당 용량 (F/ml)은 고용량을 발현하며, 전극의 팽창억제에 의한 내구성의 개선과 전기이중층 커패시터의 내부저항을 감소시켜 출력 특성을 향상시키는 것을 알 수가 있다.