



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0042857

(43) 공개일자 2015년04월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01B 31/08 (2006.01) C01B 31/12 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C01B 31/086 (2013.01)  
C01B 31/12 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-7006888  
(22) 출원일자(국제) 2013년08월12일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2015년03월18일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/054458  
(87) 국제공개번호 WO 2014/031368  
국제공개일자 2014년02월27일  
(30) 우선권주장  
13/590,568 2012년08월21일 미국(US)

(71) 출원인  
코닝 인코포레이티드  
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트  
플라자  
(72) 발명자  
플랫처, 토니아 하베왈라  
미국, 뉴욕 14814, 빅 플랫츠, 발리 로드 26  
가드카리, 키쇼르 푸루쇼탐  
미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 웨스턴 레인  
120  
(74) 대리인  
청운특허법인  
(뒷면에 계속)

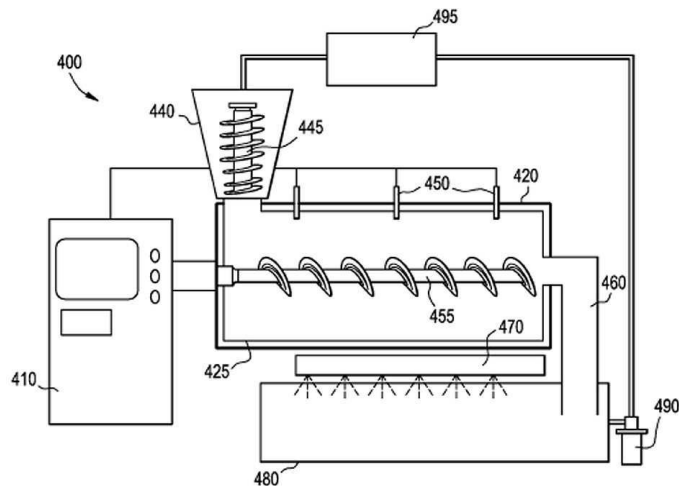
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 보조-마이크로파 에너지를 이용한, 탄소의 화학적 활성화

(57) 요약

활성탄의 형성 방법은 탄소 공급원료 및 화학적 활성화제로부터 공급원료 혼합물을 형성시키는 단계, 및 상기 탄소 공급원료와 화학적 활성화제를 반응시키고 활성탄을 형성시키기 위해 복수의 연속적인 가열 단계에서 상기 공급원료 혼합물을 마이크로파로 가열시키는 단계를 포함한다. 단계-식 가열 단계는 상기 마이크로파 활성화 공정을 효율적으로 조절하는데 사용될 수 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

*C01P 2004/61* (2013.01)

(72) 발명자

**레디, 캄줄라 팻탐히라미**

미국, 뉴욕 14830, 코닝, 쉐레사 드라이브 11810

**쉬울츠, 레베카 린**

미국, 뉴욕 14845, 호스헤드스, 싱 싱 로드 579

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

탄소 공급원료를 제공하는 단계;

상기 탄소 공급원료와 화학적 활성화제를 혼합시켜 공급원료 혼합물을 형성시키는 혼합 단계;

상기 공급원료 혼합물을 마이크로파 반응 챔버로 도입시키는 단계;

상기 반응 챔버로 마이크로파를 도입시켜 마이크로파 에너지를 이용하여 상기 공급원료 혼합물을 가열시키는 단계;

상기 화학적 활성화제와 탄소 공급원료를 반응시켜 활성탄을 형성시키는 반응 단계; 및

상기 활성탄을 냉각시키는 단계를 포함하고,

여기서 상기 가열 단계는 각각의 공정 온도에서 복수의 가열 단계를 포함하는 활성탄의 형성방법.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 탄소 공급원료를 제공하는 단계는 약 500 내지 950℃의 온도 범위의 불활성 분위기에서 탄소함유 물질을 탄화시키는 단계를 포함하는 활성탄의 형성방법.

#### 청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 탄화 단계는 상기 탄소함유 물질을 마이크로파 챔버로 도입시키는 단계 및 반응 챔버에 마이크로파를 도입시켜 상기 탄소함유 물질을 마이크로파 에너지를 이용하여 가열시키는 단계를 포함하는 활성탄의 형성방법.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 탄소 공급원료는 100 microns 미만의 평균 입자 크기를 갖는 탄소 공급원료 입자를 포함하는 활성탄의 형성방법.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 화학적 활성화제는  $H_3PO_4$ , NaOH,  $Na_2CO_3$ , NaCl,  $MgCl_2$ , KOH,  $AlCl_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $K_2CO_3$ , KCl 및  $ZnCl_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 활성탄의 형성방법.

#### 청구항 6

청구항 1에 있어서,

탄소 공급원료 대 화학적 활성화제의 질량비는 약 1:10 내지 10:1의 범위인 활성탄의 형성방법.

#### 청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 공급원료 혼합물은 탄소 공급원료 입자 및 화학적 활성화제의 건조 혼합물인 활성탄의 형성방법.

#### 청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 방법은 상기 공급원료 혼합물을 케이크로 형성시키는 단계 및 상기 마이크로파 반응 챔버로 케이크된 공급원료 혼합물을 도입시키는 단계를 더욱 포함하는 활성탄의 형성방법.

**청구항 9**

청구항 8에 있어서,

상기 케이크는 상기 마이크로파의 파장의 정수와 같은 길이 치수를 갖는 활성탄의 형성방법.

**청구항 10**

청구항 1에 있어서,

상기 공급원료 혼합물은 상기 마이크로파 반응 챔버로 도입된 도가니에 적재되는 활성탄의 형성방법.

**청구항 11**

청구항 1에 있어서,

상기 공급원료 혼합물은 상기 마이크로파 반응 챔버로 도입된 탄화 규소를 포함하는 도가니에 적재되는 활성탄의 형성방법.

**청구항 12**

청구항 1에 있어서,

상기 공급원료 혼합물은 가열 및 반응의 작용 동안 상기 마이크로파 반응 챔버로 분사되는 활성탄의 형성방법.

**청구항 13**

청구항 1에 있어서,

상기 공급원료 혼합물의 입자는 가열 및 반응의 작용 동안 상기 마이크로파 반응 챔버 내에서 부유되는 활성탄의 형성방법.

**청구항 14**

청구항 1에 있어서,

상기 공급원료 혼합물은 가열 및 반응의 작용 동안 상기 반응 챔버를 통해 계속적으로 이동되는 활성탄의 형성방법.

**청구항 15**

청구항 1에 있어서,

상기 마이크로파 에너지는 가변 주파수 마이크로파 에너지를 포함하는 활성탄의 형성방법.

**청구항 16**

청구항 1에 있어서,

상기 마이크로파 반응 챔버는 도파관을 포함하는 활성탄의 형성방법.

**청구항 17**

청구항 1에 있어서,

상기 마이크로파 반응 챔버는 내화성 물질로 라이닝된 도파관을 포함하는 활성탄의 형성방법.

**청구항 18**

청구항 1에 있어서,

상기 가열 단계는 상기 마이크로파 반응 챔버에 도입된 마이크로파의 파워에서 복수의 계단식 증가를 포함하는 활성탄의 형성방법.

#### 청구항 19

청구항 1에 있어서,

연속적인 가열 단계 사이의 전이 시간은 30 분 미만인 활성탄의 형성방법.

#### 청구항 20

청구항 1에 있어서,

상기 가열 단계는 적어도 10 분 동안 제1 온도에서 가열 및 유지시키는 단계에 뒤이어 적어도 10분 동안 제1 온도를 초과하는 제2 온도에서 가열 및 유지하는 단계를 포함하는 활성탄의 형성방법.

#### 청구항 21

청구항 1에 있어서,

상기 가열 단계는 적어도 10분 동안 제1 온도에서 가열 및 유지하는 단계에 뒤이어 적어도 10분 동안 상기 제1 온도를 초과하는 제2 온도에서 가열 및 유지하는 단계 다음에 적어도 10분 동안 상기 제2 온도를 초과하는 제3 온도에서 가열 및 유지하는 단계 이후에 적어도 10분 동안 상기 제3 온도를 초과하는 제4 온도에서 가열 및 유지하는 단계를 포함하는 활성탄의 형성방법.

#### 청구항 22

청구항 21에 있어서,

상기 제1 온도는 300 내지 400℃의 범위이고, 상기 제2 온도는 400 내지 500℃의 범위이며, 상기 제3 온도는 500 내지 600℃의 범위이고, 및 제4 온도는 650 내지 850℃의 범위인 활성탄의 형성방법.

#### 청구항 23

청구항 1에 있어서,

상기 방법은 가열 및 반응의 작용 동안 상기 반응 챔버로 수증기를 도입시키는 단계를 더욱 포함하는 활성탄의 형성방법.

#### 청구항 24

청구항 1에 있어서,

상기 방법은 가열 및 반응의 작용 동안 상기 반응 챔버로 가습화된 질소를 도입시키는 단계를 더욱 포함하는 활성탄의 형성방법.

#### 청구항 25

청구항 1에 있어서,

상기 활성탄을 냉각시키는 단계는 상기 활성탄을 물로 행구는 단계를 포함하는 활성탄의 형성방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 출원은 2012년 8월 21일자에 출원된 미국 특허출원 제13/590,568호의 우선권을 주장하고, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0002] 본 개시는 일반적으로 활성탄 (activated carbon)의 형성방법에 관한 것으로, 좀더 구체적으로는, 복수의, 개별 가열 단계를 사용하여 보조-마이크로파 에너지를 이용한, 탄소의 화학적 활성화에 관한 것이다.

## 배경 기술

- [0003] 울트라캐패시터 (ultracapacitors)와 같은 에너지 저장 장치는 이산 파워 펄스 (discrete power pulse)가 요구되는 것과 같은 다양한 적용에서 사용될 수 있다. 대표 적용들은 휴대폰으로부터 하이브리드 자동차의 범위에 이른다. 울트라캐패시터는 통상적으로 다공성 분리막 및 한쌍의 탄소-계 전극 사이에 샌드위치된 유기 전해질 (organic electrolyte)을 포함한다. 에너지 저장은 전극 및 전해질 사이의 계면에서 생성된 전기화학적 이중층에서 전하 (electrical charge)를 분리 및 저장시켜 달성된다. 이들 장치의 중요한 특징은 이들이 제공할 수 있는 에너지 밀도 및 파워 밀도이고, 이들 모두는 상기 전극에 혼입된 탄소의 특성에 의해 크게 결정된다.
- [0004] 에너지 저장 장치에 혼입하기 위한 적절한 탄소-계 전극은 알려져 있다. 상기 전극의 기초를 형성하는, 활성탄은 천연 또는 합성 전구체 물질로부터 만들어질 수 있다. 천연 전구체 물질은 석탄, 건과류 껍질, 및 바이오매스를 포함한다. 합성 전구체 물질은 통상적으로 폐놀 수지를 포함한다. 천연 및 합성 전구체 모두로, 상기 활성탄은 전구체를 탄화시키고, 그 다음 중간 생산물을 활성화시켜 형성될 수 있다. 상기 활성화는 다공성 (porosity) 및 탄소의 표면적을 증가시키기 위해 상승된 온도에서 물리적 (예를 들어, 스팀 또는 CO<sub>2</sub>) 또는 화학적 활성화를 포함할 수 있다.
- [0005] 물리적 및 화학적 활성화 공정 모두는 통상적으로 상기 탄화된 물질과 활성화제를 가열 및 반응시키기 위해 큰 열부담 (thermal budgets)을 포함한다. 화학적 활성화의 경우에 있어서, 부식성 부산물은 탄화 물질이 KOH와 같은 화학적 활성화제와 가열 및 반응되는 경우 형성될 수 있다. 이는 전체 공정, 특히, 연장된 기간 동안 상승된 온도에서 수행되는 반응에 대하여 복잡성 및 비용을 부가시킬 수 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0006] 따라서, 좀더 경제적인 화학적 활성화 경로를 사용하여 활성탄 물질을 형성하기 위한 공정 및 활성탄 물질을 제공하는 것은 장점일 수 있다, 최종 활성탄 물질은 높은 표면적 대 부피 비를 보유할 수 있고, 효율적이고, 장기간 및 고 에너지 밀도 장치를 가능하게 하는 탄소-계 전극을 형성하는데 사용될 수 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0007] 활성탄을 형성하기 위한 방법은 탄소 공급원료를 제공하는 단계, 상기 탄소 공급원료와 화학적 활성화제를 혼합시켜 공급원료 혼합물을 형성시키는 혼합 단계, 상기 공급원료 혼합물을 마이크로파 반응 챔버로 도입시키는 단계, 상기 공급원료 혼합물을 마이크로파 에너지를 사용하는 각각의 공정 온도에서 복수의 가열 단계를 사용하여 가열시키는 단계, 및 상기 화학적 활성화제와 탄소 공급원료를 반응시켜 활성탄을 형성시키는 반응 단계를 포함한다. 상기 가열 단계 후, 상기 활성탄은 상기 활성탄을 세척 및 냉각하기 위해 물 쿨링될 수 있다.
- [0008] 각 가열 단계는 미리결정된 시간 동안 공정 온도에서 공급원료 물질을 유지시키는 단계를 포함한다. 상기 공정에 복수의 가열 단계를 혼입하여, 탄소 공급원료 및 화학적 활성화제 사이의 반응은 조절될 수 있다. 구현 예들에 있어서, 상기 복수의 가열 단계는 상기 공정이 완성될 때까지 실온으로 상기 탄소 공급원료를 감소시키지 않고 연속적으로 수행된다.
- [0009] 본 발명의 부가적인 특색 및 장점은 하기의 상세한 설명에서 더욱 설명될 것이고, 부분적으로는 하기의 상세한 설명, 청구항, 뿐만 아니라 첨부된 도면을 포함하는, 여기에 기재된 바와 같은 발명을 실행하여 인지되거나 또는 그 설명으로부터 기술분야의 당업자에게 쉽게 명백해 질 것이다.
- [0010] 전술한 배경기술 및 하기 상세한 설명 모두는 본 발명의 구현 예들을 제공하며, 청구된 바와 같은 본 발명의 본질 및 특징을 이해하기 위한 개요 또는 틀거리를 제공하도록 의도된 것임을 이해되어야 한다. 첨부하는 도면은 본 발명의 또 다른 이해를 제공하기 위해 포함되고, 본 명세서에 혼입되며, 일부를 구성한다. 도면은 본 발명의 다양한 구현 예를 예시하고, 상세한 설명과 함께 본 발명의 원리 및 작동을 좀더 구체적으로 설명한다.

### 도면의 간단한 설명

- [0011] 하기 상세한 설명은 첨부된 도면을 참조하는 경우 쉽게 이해될 수 있고, 여기서 동일한 구조는 동일한 참조 번호로 나타낸다:

도 1은 대표 공급원료 혼합물에 대한 손실 계수 (dissipation factor) 대 온도의 그래프이다.

도 2는 (A) 다중-모드 마이크로파 캐비티 (microwave cavity), 및 (B) 가변 주파수 마이크로파 캐비티 내에 에너지 및 온도 분포의 그래프적 예시이다.

도 3은 마이크로파 반응기 내에서 활성탄을 형성하기 위한 대표 도가니 설계이다.

도 4는 본 개시의 하나의 구현 예에 따라 활성탄을 제조하기 위한 마이크로파 반응기의 개략적인 예시이다.

도 5a 및 5b는 본 개시의 또 다른 구현 예에 따라 활성탄을 제조하기 위한 마이크로파 반응기의 개략적인 예시를 나타낸다.

도 6은 본 개시의 또 다른 구현 예에 따라 활성탄을 제조하기 위한 마이크로파 반응기의 개략적인 예시이다.

도 7은 하나의 구현 예에 따른 복수의 가열 단계를 예시하는 온도 및 마이크로파 파워 대 시간의 그래프이다.

도 8은 비교 공정에 대한 가열로 온도 및 가열로 설정점 대 시간의 그래프이다.

도 9는 또 다른 구현 예에 따른 복수의 가열 단계를 예시하는 온도 및 마이크로파 파워 대 시간의 그래프이다.

도 10은 대표 울트라캐패시터의 개략적인 예시이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012]

탄소 공급원료로부터 활성탄을 만들기 위한 방법은 탄소 공급원료를 제공하는 단계, 상기 탄소 공급원료와 화학적 활성화제를 혼합시켜 공급원료 혼합물을 형성시키는 혼합 단계, 상기 공급원료 혼합물을 마이크로파 반응 챔버로 도입시키는 단계, 상기 반응 챔버로 마이크로파를 도입시켜 마이크로파 에너지를 이용하여 상기 공급원료 혼합물을 가열시키는 단계; 상기 화학적 활성화제와 탄소 공급원료를 반응시켜 활성탄을 형성시키는 반응 단계; 및 상기 활성탄을 냉각시키는 단계를 포함한다. 상기 가열 단계의 작용은 가열의 작용은 연속적 공정 온도 및 각각의 유지 시간에서 복수의 가열 단계를 포함한다.

[0013]

구현 예에 따르면, 상기 탄소 공급원료는 석탄과 같은 탄화된 물질 또는 탄소 전구체로부터 유도된 탄화된 물질을 포함할 수 있다. 대표 탄소 전구체는 견과류 껍질, 목재, 바이오매스 등과 같은 천연 물질, 및 폴리(비닐알코올) 및 (폴리)아크릴로니트릴, 등을 포함하는, 페놀 수지와 같은 합성 물질을 포함한다. 예를 들어, 상기 탄소 전구체는 밀가루, 호두 가루, 옥수수 가루, 옥수수 전분, 옥수수 미일 (corn meal), 쌀가루, 및 감자 가루와 같은 식용가능한 곡류를 포함할 수 있다. 다른 탄소 전구체는 코코넛 겉껍질, 비트, 수수, 콩, 보리, 및 면을 포함한다. 상기 탄소 전구체는 유전자-조작이 될 수 있거나 또는 되지 않을 수 있는 곡물 또는 식물로부터 유래할 수 있다.

[0014]

또 다른 대표 탄소 전구체 물질 및 탄소 공급원료를 형성시키는 연관된 방법은 공동-소유된 미국 특허출원 제 12/335,044호, 제12/335,078호, 제12/788,478호 및 제12/970,073호에 개시되고, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0015]

탄소 전구체 물질은 불활성 또는 환원 분위기에서 가열에 의해 탄소 공급원료를 형성하기 위해 탄화될 수 있다. 대표 불활성 또는 환원 가스 및 가스 혼합물은 수소, 질소, 암모니아, 헬륨 및 아르곤 중 하나 이상을 포함한다. 대표 공정에 있어서, 탄소 전구체는 미리결정된 시간 (예를 들어, 0.5, 1, 2, 4, 8 이상의 시간) 동안 약 500°C 내지 950°C (예를 들어, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900 또는 950°C)의 온도에 가열될 수 있다. 탄화 동안, 상기 탄소 전구체는 탄소 공급원료를 형성하기 위해 환원 및 분해될 수 있다. 구현 예에 있어서, 상기 탄화는 마이크로파 에너지를 사용하여 마이크로파 반응 챔버 내를 가열하여, 또는 종래의 가열로를 사용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 탄소 전구체는 탄소 공급원료를 형성하기 위해 마이크로파 반응기 내에서 가열되고 숯 (char)으로 환원되도록 마이크로파 에너지에 노출될 수 있고, 상기 탄소 공급원료는 그 다음 공급원료 혼합물을 형성하기 위해 화학적 활성화제와 조합되며, 상기 공급원료 혼합물은 그 다음 상기 공급원료 혼합물을 가열하고 활성탄을 형성하기 위해 마이크로파 에너지에 노출된다.

[0016]

단일 탄소 전구체 물질 또는 전구체 물질의 특이 조합은 활성탄 생산물의 특성을 최적화하기 위해 사용될 수 있고, 이들의 전구체 물질은, 활성탄을 형성하기 위해 기재된 것과 유사한 공정을 사용하는, 배치식 또는 연속식 방식으로, 마이크로파 에너지를 사용하여 탄소 공급원료로 전환될 수 있는 것으로 고려된다.

[0017]

활성화를 위해 적절한 탄소 공급원료의 입자는 탄소 공급원료를 밀링 또는 그라인딩하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 화학적 활성화제와 조합되고 마이크로파 반응 챔버로 도입되기 전에, 탄소 공급원료는 100 microns 미만,

예를 들어, 100, 50, 20 또는 10 microns 미만의 평균 입자 크기로 밀링될 수 있다. 구현 예들에 있어서, 상기 탄소 공급원료는 약 5, 10, 20, 50 또는 100 microns의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 탄소 공급원료의 입자 크기는 5 내지 10 microns, 5 내지 20 microns, 10 내지 20 microns, 5 내지 50 microns, 10 내지 50 microns 또는 20 내지 50 microns의 범위일 수 있다.

[0018] 활성화 전에, 상기 탄소 공급원료 (예를 들어, 탄소 공급원료의 입자)는 화학적 활성화제와 조합된다. 상기 화학적 활성화제는  $H_3PO_4$ ,  $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $NaCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $KOH$ ,  $AlCl_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $K_2CO_3$ ,  $KCl$  및/또는  $ZnCl_2$ 와 같은 무기 물질을 포함할 수 있다.

[0019] 구현 예에 있어서, 상기 탄소 공급원료는 화학적 활성화제의 용액과 조합될 수 있다. 만약 용액은 사용된다면, 수성 용액이 바람직하고, 상기 용액에서 화학적 활성화제의 농도는 약 10-90 wt.%의 범위일 수 있다. 탄소 공급원료 및 화학적 활성화제의 용액을 포함하는 공급원료 혼합물은 활성화 전에 상기 공급원료 및 화학적 활성화제의 분자-수준 혼합을 촉진시킬 수 있다. 이러한 분자-수준 혼합은 기공 크기, 기공 크기 분포, 기공 구조, 등을 포함하는 물리적 특성의 균일한 분포를 포함하는 균질한 활성탄의 형성을 가능하게 할 수 있다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 탄소 공급원료는, 건조 공급원료 혼합물, 즉, 어떤 액체 또는 용액의 사용 없이, 공급원료 혼합물을 형성하도록 화학적 활성화제와 조합될 수 있다.

[0020] 상기 탄소 공급원료 및 화학적 활성화제는 공급원료 혼합물을 형성하기 위해 어떤 적절한 비로 조합될 수 있다. 적절한 비의 특정 값은, 예를 들어, 탄소 전구체 및 화학적 활성화제의 물리적 형태, 및 만약 하나 또는 모두가 혼합물 또는 용액의 형태라면, 농도에 의존할 수 있다. 건조 물질 중량에 기초한 탄소 전구체 대 화학적 활성화제의 비는 1:10 내지 10:1의 범위일 수 있다. 예를 들어, 상기 비는 약 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:10, 10:1, 5:1, 4:1, 3:1 또는 2:1일 수 있다.

[0021] 활성탄을 형성하기 위해, 상기 공급원료 혼합물은 화학적 활성화제와 탄소 공급원료를 반응시키기 위해 마이크로파 에너지를 사용하여 가열되는 마이크로파 반응 챔버에 도입된다. 활성화 동안, 상기 마이크로파 에너지는 탄소 공급원료, 화학적 활성화제 (예를 들어,  $KOH$ ), 및 만약 존재한다면 물에 직접 결합한다. 이들 물질은, 공급원료 혼합물 (탄소 및  $KOH$ )에 대한 손실 계수 ( $\tan \delta$ ) 대 온도의 그래프인, 도 1에서 예시된 바와 같이 마이크로파 에너지를 쉽게 흡수한다. 세 개의 곡선은 동일한 샘플의 3회 반복 측정을 나타낸다.

[0022]  $KOH$ 와 같은 화학적 활성화제는 칼륨 이온이 탄소 구조에 층간 삽입되고 탄산칼륨이 형성되도록 탄소와 상호작용 및 반응할 수 있다. 마이크로파 에너지는, 더 높은 속도의 활성화를 유도할 수 있는, 이들 공정 모두에 대해 반응 속도론 (reaction kinetics)을 증가시키는 것으로 믿어진다. 상기 가열의 균일성 및 활성화제와 수행 반응 (attendant reaction)은, 원하는 에너지 밀도 및 파워 밀도에 관련하는, 원하는 기공 구조 및 기공 크기 분포를 결정한다. 여기에 사용된 바와 같은, 활성화는 탄소의 표면적이 탄소 내에 기공 형성과 같은 것을 통해 증가되는 공정을 의미한다.

[0023] 마이크로파 발생기는, 비록 활성탄을 형성하기 위해 사용된 특정 대표 마이크로파 주파수가 915 MHz, 2.45 GHz, 및 C-밴드 (C-band) (4-8 GHz) 내에 마이크로파 주파수를 포함할지라도, 1 mm 내지 1m의 파장 (300 MHz 내지 300 GHz의 주파수 범위)을 갖는 마이크로파를 생산할 수 있다. 마이크로파 반응 챔버 내에서, 마이크로파 에너지는 미리결정된 열 프로파일을 통해 미리결정된 온도로 공급원료 혼합물을 가열하는데 사용될 수 있다.

[0024] 마이크로파 반응기는 단일-모드, 다중-모드 또는 가변-주파수 포맷 (variable-frequency format)을 가질 수 있다. 가변-주파수 마이크로파 반응기는, 예를 들어, 100msec 만큼 작은 복수의 주파수 (예를 들어, 4096 주파수)를 통해 일정하게 스위프 (sweep)하기 위해 C-대역 마이크로파 및 진행 파관 (traveling wave tube)를 사용할 수 있다. 최종 마이크로파 에너지는 반응 챔버에 도파관 (waveguide)을 통해 시작될 수 있다. 주파수의 범위를 통한 스위핑 (sweeping)에 의해, 공급원료 혼합물을 가로지르는 균일한 온도 분포로 결과할 수 있는, 균일한 장 (uniform field)은 생성될 수 있다. 가변 주파수 마이크로파 반응기를 사용하여 달성가능한 장 균질성 (field homogeneity)는, 예를 들어, 전통적인 다중-모드 장치를 사용한 균질성을 개선시킬 수 있다.

[0025] 다중-모드 반응기에 있어서, 에너지의 이산 포켓 (discrete pockets)은 형성될 수 있고, 구현 예에 있어서, 상기 탄소 공급원료 혼합물은 회전 장치를 사용하여 상기 장 (field)을 통하여 이동될 수 있다. 선택적으로, 다중-모드 반응기로부터 에너지는, 이것이 반응 챔버 곳곳에 에너지를 분배하는, 회전 팬 (rotating fan)과 같은, 예를 들어, 모드 교반기를 사용하여 반응 챔버에 유입되기 때문에 의도적으로 교란될 수 있다.

[0026] 다중-모드 마이크로파 반응기 및 가변 주파수 마이크로파 반응기에 대한 에너지 분포 및 온도 프로파일의 그래픽 예시는 도 2에서 각각 나타낸다. 예시의 목적을 위해, 방법은 더 큰 면적에 걸쳐 가열 균일성을 제공하는



가변 주파수 마이크로파 (VFM)를 사용하여 기재된다. 광대역 마이크로파 증폭기를 사용하여, 4000 주파수 이상은 믿을 수 있는 모드 밀도 및 에너지 균일성을 보장하는 밀리초 시간 프레임에서 연속적으로 스위칭될 수 있다.

[0027] 다양한 활성화 방법은 배치 및 연속적 피드 공정을 포함하여, 사용될 수 있다. 배치 공정은 마이크로파 반응 챔버에 도입된 도가니에 상기 공급원료 혼합물을 적재하는 단계를 포함할 수 있다. 적절한 도가니는 마이크로파 공정과 양립가능하고, 알칼리에 내부식성이다. 대표 도가니는 금속성 (예를 들어, 니켈) 도가니, 탄화 규소 도가니 또는 탄화 규소-코팅된 멀라이트 (mullite)와 같은 탄화 규소-코팅된 도가니를 포함할 수 있다. 예를 들어, 연속적 피드 공정은 스크류-주입 (screw-fed) 또는 회전-주입 (rotary-fed) 작동을 포함할 수 있다. 공급원료 혼합물의 형태의 탄소 물질은 또한 상기 공급원료 혼합물의 도가니가 가열 및 반응의 작용 동안 마이크로파 반응기를 통하여 이송되는 반-연속식 공정에서 활성화될 수 있다.

[0028] 상기 공급원료 혼합물을 유지 및/또는 이송하기 위한 적절한 도가니는 기부 (base)보다 입구가 더 넓은 원뿔 단면 형상을 가질 수 있다. 이러한 공급원료 혼합물을 함유하는 도가니는 공정 동안 탄소 공급원료 내에 열을 보유하기 위하여 내화성 물질과 같은 부가적인 절연 물질에 의해 적어도 부분적으로 감싸질 수 있다. 내화성 블랭킷 (blanket) 내에 부분적으로 밀봉된 도가니의 대표 형태는 도 3에서 나타낸다. 상기 도가니 (300)는 상기 공급원료 혼합물 (310)을 보유하기 위한 원뿔형 알루미늄 도가니 (320)를 포함한다. 상기 알루미늄 도가니 (320)는 주조 실리카 도가니 (340) 내에 함유되고, 주조 실리카 도라니 (340)은, 그 다음, 내화성 절연층 (350)에 의해 뒤덮인다. 부가적인 내화성 절연 물질은, 알루미늄 도가니 (320)을 위한 기부를 제공하는, 주조 실리카 도가니 (340) 내에 내화성 기부 (355)로서 제공될 수 있다. 마이크로파 반응 챔버 내에 활성화 동안, 상기 도가니 (300)는 내화성 플레이트 (360)에 얹혀 있다.

[0029] 상기 공급원료 물질은 마이크로파 반응 챔버에 건조-주입 또는 습식-주입될 수 있다. 예를 들어, 습식 공급원료 혼합물은 마이크로파 반응기에 미립화되거나 또는 분무될 수 있는 슬러리를 포함할 수 있다. 유사하게, 건조 공급원료 혼합물은 마이크로파 반응기로 미립화되거나 또는 분무될 수 있다. 마이크로파 에너지를 사용하여, 비록 도가니 컨베이어가 사용될 수 있을지라도, 도가니 컨베이어가 필요 없는 연속식 공정을 갖는 것이 가능하다. 예를 들어, 건조 및 습식 공급원료 혼합물 모두는 마이크로파 반응 챔버의 반응 존을 통해 이동되거나 또는 정지상을 유지할 수 있는 도가니에 적재될 수 있다.

[0030] 연속적, 건식 또는 습식 스크류-주입 공정의 개략적 예시는 도 4에서 나타낸다. 시스템 (400)은 마이크로파를 생산하고 마이크로파 반응 챔버 (420)에 마이크로파 에너지를 공급하도록 설계된, 예를 들어, 0.915 또는 2.45GHz 발생기와 같은, 마이크로파 공급원 (microwavesource) (410)을 포함한다. 상기 반응 챔버는 도파관을 포함할 수 있다. 상기 반응 챔버는 내부식성인 물질을 포함하는 라이너 (liner) (425)를 포함할 수 있다. 내부식성 물질은 탄화 규소, 질화규소, 흑연, 등과 같은 내화성 물질을 포함할 수 있다. 공급원료 혼합물은 오거 (auger) (445)와 같은 공급원료 혼합물 이송 수단이 선택적으로 장착될 수 있는 호퍼 (hopper) (440)를 사용하여 반응 챔버 (420)에 주입될 수 있다. 상기 반응 챔버 (420)는 활성화 공정 동안 반응 챔버를 통해 상기 공급원료 혼합물의 연속식 또는 반-연속식 움직임을 가능하게 하는 오거와 같은 공급원료 이송 수단 (455)을 포함할 수 있다.

[0031] 상기 활성화탄이 도관 (conduit) (460)을 통해 반응 챔버를 떠나기 때문에, 이것이 행금 다기관 (470)에 의해 제공된 물로 쿨링되는 수집 탱크 (480)에 유지될 수 있다. 상기 행금 수는 펌프 (490) 및 필터 (495)를 사용하여 선택적으로 여과되고, 재활용될 수 있다. 상기 가열/활성화 동안 생산된 가스는 레토르트 가열로 (retort furnace)로 보내질 수 있거나 또는 열교환기를 통해 재활용될 수 있다. 센서 (450)는 공정 피드백 및 조절을 제공하기 위해 시스템 (400)에 설치될 수 있다. 비록 상기 반응 챔버의 수평적 배열이 도시되었을지라도, 상기 시스템 (400)은 수직적 형태일 수 있는 것으로 인식될 것이다.

[0032] 또 다른 구현 예에 따르면, 도 5에서 연속적인, 단일-모드, 수직형, 액체-현탁액 또는 미세 입자 마이크로파 활성화 시스템 (500)은 예시된다. 공급원료 혼합물의 액체 현탁액 또는 건조 입자는 아토마이저 (atomizer) 또는 분무 노즐 (spray nozzle) (505)을 사용하여 마이크로파 반응 챔버 (520)로 미립화되거나 또는 분무될 수 있다. 시스템 (500)은 마이크로파를 생산하도록 설계되고, 반응 챔버 (520)에 마이크로파 에너지를 공급하는 마이크로파 공급원 (510)을 포함한다.

[0033] 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 가스를 포함할 수 있는 공정 가스는, 상기 챔버 내에 공급원료 혼합물의 원하는 체류 시간을 유지하기 위하여 도 5b에 예시된 복수의 가스 주입구 (530)를 통해 반응 챔버 (520)로 도입될 수 있다. 상기 반응 챔버 내에 공급원료 혼합물을 유동화단계 (즉, 현탁단계)에 부가하여, 상기 공정 가스는,

가열 및 활성화 단계 동안 알칼리 금속의 형성을 최소화할 수 있는, 비말동반 스팀 (entrained steam) 또는 수증기를 선택적으로 포함할 수 있다.

[0034] 예를 들어, 나트륨 금속 또는 칼륨 금속은 공기에 노출시 자발적으로 연소될 것으로 인식될 것이다. 상기 활성화 공정 동안 알칼리 금속의 형성은, 알칼리 산화물 또는 수산화물을 형성하기 위해 반응하는, 수증기와 알칼리 원자를 소기하여 방지할 수 있다. 따라서, 구현 예에 있어서, 상기 가열 단계 동안, 불활성 가스에 비말동반된 스팀 또는 수증기는 반응 챔버에 도입될 수 있다. 활성화 후, 상기 활성화탄은 물로 쿨링될 수 있다.

[0035] 상기 공정의 완성에서, 상기 활성화탄은 물로 쿨링되는 수집 탱크 (580)으로 도관 (560)을 통해 보내질 수 있다. 상기 행균 수는 펌프 (590) 및 필터 (595)를 사용하여 여과 및 재활용될 수 있다.

[0036] 또 다른 구현 예에 따르면, 다중-모드 연속식 배치 시스템은 도 6에 예시된다. 상기 배치 시스템 (600)에 있어서, 공급원료 혼합물은 금속성, 내화성 또는 내화성-코팅 용기 (601) (즉, SiC 또는 SiC-코팅 다중 도가니)에 적재될 수 있고, 그 다음 컨베이어 시스템 (606)을 사용하여 일련의 마이크로파 반응 챔버 (620)을 통해 주입될 수 있다. 상기 공급원료 혼합물은 공급원료 혼합물을 이송하기 위해 오거 (645)와 함께 선택적으로 설계된 호퍼 (640)을 사용하여 각각의 용기로 적재될 수 있다. 상기 샘플 온도는 피복되고 접지된 열전대 (thermocouple)를 사용하여 측정될 수 있다. 시스템 (600)은 마이크로파를 생산하도록 설계되고, 반응 챔버 (620)에 가이드 (guides) (611)를 통해 마이크로파 에너지를 공급하는 마이크로파 공급원 (560)을 포함한다.

[0037] 탄소의 마이크로파-보조 활성화는 공급원료 물질의 어떤 가교 (cross-linking) (즉, 경화 (curing))의 부재에서 발생하는 것으로 믿어진다. 상기 가열 단계가 진행됨에 따라, 만약 존재한다면 물은 공급원료 혼합물로부터 제거되고, 상기 화학적 활성화제는 용융되고, 상기 탄소 공급원료와 반응한다. 상기 가열 단계는, 혼합물로부터 물의 유리화와 조합하여, 물이 유리화되면서 발포 (foaming)를 결과할 수 있는, 탄소의 점성 슬러리 및 용융된 화학적 활성화제를 형성할 수 있다.

[0038] 발포의 역효과를 최소화하기 위하여, 다-단계 온도 램프는 압력의 상당한 빌드-업 (build-up)을 피하고 대신에 습기의 점진적 방출을 허용하기 위해 사용될 수 있다. 구현 예에 있어서, 상기 가열 단계는 상기 마이크로파 반응 챔버에 도입된 마이크로파의 파워에서 복수의 계단-식 증가를 포함한다. 이는 각각의 온도 및 각각의 유지 시간에 대한 복수의 가열 단계를 결과한다. 각 온도 단계에서 유지 시간은 약 10 내지 30분 (예를 들어, 10, 15, 20, 25 또는 30 분)의 범위일 수 있다. 또 다른 구현 예에 있어서, 연속적인 유지 온도 사이의 전이 시간 (transition time)은 30 분 미만, 예를 들어, 30, 20, 10, 5 또는 2 분 이하일 수 있다.

[0039] 대표 2단 가열-단계 방법에 있어서, 상기 가열 단계는 적어도 10 분 동안 제1 온도에서 가열 및 유지시키는 단계에 뒤이어 적어도 10분 동안 제1 온도를 초과하는 제2 온도에서 가열 및 유지하는 단계를 포함한다. 이러한 두-단계 접근법에 있어서, 제1 온도는 300 내지 600℃의 범위일 수 있고, 제2 온도는 650 내지 850℃의 범위일 수 있다. 대표 4단 가열 단계 방법에 있어서, 상기 가열 단계는 적어도 10분 동안 제1 온도에서 가열 및 유지하는 단계에 뒤이어 적어도 10분 동안 상기 제1 온도를 초과하는 제2 온도에서 가열 및 유지하는 단계 다음에 적어도 10분 동안 상기 제2 온도를 초과하는 제3 온도에서 가열 및 유지하는 단계 이후에 적어도 10분 동안 상기 제3 온도를 초과하는 제4 온도에서 가열 및 유지하는 단계를 포함한다. 이러한 4-단계 접근법에 있어서, 상기 제1 온도는 300 내지 400℃의 범위일 수 있고, 상기 제2 온도는 400 내지 500℃의 범위일 수 있으며, 상기 제3 온도는 500 내지 600℃의 범위일 수 있고, 및 제4 온도는 650 내지 850℃의 범위일 수 있다.

[0040] 여기에 사용된 바와 같은, 복수의 가열 단계는 상기 제1 가열 온도 및 제2 가열 온도 사이의 이산 전이로 각각의 가열 (즉, 유지) 시간에서 적어도 두 개의 다른 가열 온도를 포함한다.

[0041] C-대역 마이크로파 반응기에서 내화성 도가니 내에 활성화탄을 형성하기 위한 마이크로파 파워 (및 최종 온도) 대 시간의 그래프는 도 7에 나타낸다. 상기 그래프는 열적 사이클이 연속적으로 더 높은 마이크로파 파워 및 공급원료 온도에서 복수의 이산 가열 단계를 포함하는 것을 나타낸다. 도 7에서 예시된 활성화 공정은 연속하여, 약 10분 동안 350℃에서 가열, 그 다음 약 10분 동안 425℃에서 가열, 그 다음 약 10분 동안 500℃에서 가열, 및 그 다음 약 15분 동안 700℃에서 가열하고, 뒤이어 물에 의해 쿨링하는 단계를 포함하는, 4단 이산 가열 단계를 포함한다. 이러한 다-단계 가열 사이클로 상기 공급원료 혼합물의 부피 팽창은 대략 50%이다. 약 700℃의 동일한 최대 활성화 온도를 목표로 하는 종래의 가열로에 대한 온도 대 시간 그래프는 도 8에서 비교를 위해 도시된다. 종래의 가열 사이클로 상기 공급원료 혼합물의 부피 팽창은 샘플의 조절되지 않은 발포를 결과한다. 이하 개시된 버튼 전지 (button cell) 시험 방법을 참조하면, 도 7에 개시된 가열 단계를 사용하여 만들어진 활성화탄의 부피 캐패시턴스는 약 95 F/cm<sup>3</sup>인 반면, 도 8에 나타낸 비교 온도 프로파일을 사용하여 만들어진 활성화탄

의 부피 캐패시턴스는 약 93 F/cm<sup>3</sup>이다. 도 8에 있어서, 가열로 설정-점 온도 (F) 및 샘플 온도 (S) 모두는 도시된다. 알 수 있는 바와 같이, 마이크로파 에너지는 활성탄을 형성하기 위해 공정 시간을 실질적으로 감소시키기 위해 사용될 수 있다.

[0042] C-대역 마이크로파 반응기에서 내화성 도가니 내에 활성탄을 형성하기 위한 마이크로파 파워 (및 최종 온도) 대 시간의 또 다른 그래프는 도 9에 나타난다. 도 9에 예시된 활성화 공정은 연속적으로, 375℃에서 약 30분 동안, 450℃에서 약 15분, 550℃에서 약 15분, 및 700℃에서 약 15분 동안 가열 및 뒤이어 물로 쿨링하는 단계를 포함하는, 4단 이산 가열 단계를 포함한다.

[0043] 활성화 동안 공급원료 혼합물에 제공된 에너지를 조절하여, 전체 공정 시간이 종래의 가열로 방법보다 더 짧게 제공할 뿐만 아니라, 휘발성 부산물의 팽창을 감소시키는 것이 가능하다.

[0044] 구현 예들에 있어서, 상기 공급원료 혼합물의 기하학은 활성화 공정을 최적화하기 위해 맞추어질 수 있다. 예를 들어, 비-유동화 구현 예들에 있어서, 상기 공급원료 혼합물은 마이크로파 에너지와의 결합을 개선하기 위하여 명시된 치수를 갖는 케이크 (cake)로 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 공급원료 혼합물의 몰드된 케이크는 마이크로파 파장의 정수 (integral number)에 상응하는 적어도 하나의 치수 (길이, 폭, 또는 두께)를 가질 수 있다.

[0045] 다양한 개시된 구현 예들은 특정 구현 예와 관련하여 기재된 특별한 특성, 요소 또는 단계들을 포함할 수 있는 것으로 인식될 것이다. 비록 하나의 특정 구현 예에 관련하여 기재될지라도, 특정 특성, 요소 또는 단계는 다양한 비-예시 조합 또는 순열 (permutation)에서 선택적 구현 예와 교환 또는 조합될 수 있는 것으로 인식될 것이다.

[0046] 활성화 및 쿨링 이후에, 상기 활성탄은 선택적으로 원하는 입자 크기로 분쇄될 수 있고, 그 다음 잔여량의 탄소를 제거하기 위하여 세척되며, 화학적 활성화제뿐만 아니라 상기 화학적 활성화제를 포함하는 반응으로부터 유래된 어떤 화학적 부산물을 보유한다. 전술된 바와 같이, 상기 활성탄은 분쇄 및/또는 세척 전에 물로 헹궈 쿨링될 수 있다. 상기 쿨링 및 세척의 작용은, 구현 예에 있어서, 조합될 수 있다. 쿨링 및/또는 세척에 사용된 폐수는 여과될 수 있고, 그 다음 재활용될 수 있다.

[0047] 냉각은 탈-이온수로 상기 활성탄을 행구는 단계를 포함할 수 있다. 세척은 초기에 탈-이온수로 활성탄을 행구는 단계, 그 다음 산 용액으로 행구는 단계, 및 마지막으로 탈-이온수로 다시 행구는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 세척 공정은 종래의 추출 공정으로 얻어진 약 3wt. %를 초과하는 값과 비교되는, 약 200 ppm 미만 (0.02 wt. %)으로 탄소에서 잔류 알칼리 함량을 감소시킬 수 있다. 개시된 세척 공정은 종래의 세척 단계와 비교하여 약 65% 만큼 총 폐 부피를 감소시킬 수 있고, 실온 및 대기압에서 수행될 수 있다.

[0048] 상기 활성탄은 울트라캐패시터의 탄소-계 전극으로 혼입될 수 있다. 이중-층 캐패시터로서 또한 알려진, 울트라캐패시터는 정전기적으로 에너지를 저장하기 위해 전해질 용액을 양극화시킨다. 비록 그것이 전기화학 장치일지라도, 에너지 저장 메커니즘에 포함되는 화학반응은 없다. 상기 메커니즘은 가역적이어서, 다수 충전되고 방전될 수 있는 울트라캐패시터를 허용한다.

[0049] 울트라캐패시터는 통상적으로 다공성 유전체 분리막 (porous dielectric separator)에 의해 서로의 전기적 접촉으로부터 분리된 두 개의 다공성 전극을 포함한다. 상기 분리막 및 전극들은 상기 전지 방출로부터 전자 전류를 방지하면서 전극들 사이에서 이온 전류를 흐르게 하는 전해질 용액에 침윤된다. 각 전극은 통상적으로 집전체와 전기적으로 접촉한다. 전기-전도성 물질 (예를 들어, 알루미늄)의 시트 또는 플레이트를 포함할 수 있는, 집전체는 다공성 전극 물질에 대한 물리적 지지를 제공하면서 옴의 손실 (ohmic losses)을 감소시킬 수 있다.

[0050] 개별적인 울트라캐패시터 전지 내에서, 인가된 전기 전위의 영향 하에서, 이온 전류는 양극으로 전해질 내의 음이온 및 음극으로 양이온의 인력 (attraction)에 기인하여 흐른다. 이온 전하는 고체-액체 계면에서 전하 층을 생성하기 위해 각각의 전극 표면에서 축적될 수 있다. 상기 축적된 전하는 전극 전위를 발생하기 위해 고체 전극에서 반대 전하에 의해 각각의 계면에서 유지된다.

[0051] 상기 전지의 방전 동안, 상기 전극을 가로지르는 전위는 음이온이 양극의 표면으로부터 방출되고, 양이온이 음극의 표면으로부터 방출되기 때문에 이온 전류의 흐름을 유발시킨다. 동시에, 전자 전류는 집전체들 사이에 위치된 외부 회로를 통해 흐를 수 있다. 상기 외부 회로는 전기 장치를 작동시키는데 사용될 수 있다.

[0052] 도 10은 대표 울트라캐패시터의 개략적인 예시이다. 울트라캐패시터 (10)는 엔클로징 (enclosing) 몸체 (12),

한 쌍의 집전체 (22, 24), 상기 집전체중 하나에 걸쳐 각각 형성된 양극 (14) 및 음극 (16), 및 다공성 분리막 층 (18)을 포함한다. 전기 리드 (Electrical lead) (26, 28)는 외부 장치에 전기적 접촉을 제공하기 위해 각각의 집전체 (22, 24)에 연결될 수 있다. 전극 (14, 16)은 집전체에 걸쳐 형성된 다공성 활성탄 층을 포함한다. 액체 전해질 (20)은 엔클로징 몸체 내에 함유되고, 다공성 분리막 층 및 각각의 다공성 전극 모두의 기공 도처에 혼입된다. 구현 예에 있어서, 개별적인 울트라캐패시터 전지는 전체 작동 전압을 증가시키기 위해 스택 (예를 들어, 직렬)될 수 있다. 울트라캐패시터는 젤리 롤 디자인, 프리즘 디자인, 허니콤 디자인, 또는 다른 적절한 형태를 가질 수 있다.

[0053] 상기 엔클로징 몸체 (12)는 울트라캐패시터에 통상-사용된 어떤 알려진 엔클로저 수단일 수 있다. 상기 집전체 (22, 24)는 일반적으로 금속과 같은 전기-전도성 물질을 포함하고, 통상 알루미늄의 전기 전도도 및 상대적 비용에 기인하여 알루미늄으로 만들어진다. 예를 들어, 집전체 (22, 24)는 알루미늄 포일의 박형 시트일 수 있다.

[0054] 다공성 분리막 (18)은 이온 확산을 허용하면서 서로 탄소-계 전극 (14, 16)을 전기적으로 절연시킨다. 상기 다공성 분리막은 셀룰로오스 물질, 유리, 및 무기 또는 유기 중합체들, 예를 들어 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 또는 폴리올레핀과 같은 유전체 물질로 만들어질 수 있다. 구현 예에 있어서, 상기 분리막 층의 두께는 약 10 내지 250 micron의 범위일 수 있다.

[0055] 상기 전해질 (20)은 이온의 공급원으로서, 이온 전도도의 프로모터로서 제공되고, 탄소용 바인더로서 제공될 수 있다. 상기 전해질은 통상적으로 적절한 용매에 용해된 염 (salts)을 포함한다. 적절한 전해질 염은 공동-소유된 미국 특허출원 제13/011,066호에 개시된 것과 같은 4차 암모늄염을 포함하고, 이의 전체적인 내용은 여기에 혼입된다. 대표 4차 암모늄염은 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트 (tetraethylammonium tetrafluoroborate) ((Et)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>)이다.

[0056] 전해질용 대표 용매는 아세토니트릴, 아크릴로니트릴 및 프로피오니트릴과 같은 니트릴; 디메틸, 디에틸, 에틸메틸 및 벤질메틸설폭사이드와 같은 설폭사이드; 디메틸 포름아미드와 같은 아미드 및 N-메틸피롤리돈과 같은 피롤리돈을 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 구현 예에 있어서, 상기 전해질은 환형 에스테르, 선형 카보네이트 (chain carbonate), 환형 카보네이트, 선형 에테르 및/또는 환형 에테르 용매와 같은 극성 비양성자성 (polar aprotic) 유기 용매를 포함한다. 대표 환형 에스테르 및 선형 카보네이트는 3 내지 8 탄소를 갖고, 환형 에스테르의 경우에 있어서, β-부티로-락톤, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤 및 δ-발레로락톤을 포함한다. 선형 카보네이트의 예로는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트 및 에틸 프로필 카보네이트를 포함한다. 환형 카보네이트는 5 내지 8의 탄소 원자를 가질 수 있고, 예로는 1,2-부티렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜텐 카보네이트, 2,3-펜텐 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트를 포함한다. 선형 에테르는 4 내지 8의 탄소 원자를 가질 수 있다. 대표 선형 에테르는 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 메톡시에톡시에탄, 디부톡시에탄, 디메톡시프로판, 디에톡시프로판 및 메톡시에톡시프로판을 포함한다. 환형 에테르는 3 내지 8의 탄소 원자를 가질 수 있다. 대표 환형 에테르는 테트라하이드로푸란, 2-메틸-테트라하이드로푸란, 1,3-디옥솔란, 1,2-디옥솔란, 2-메틸디옥솔란 및 4-메틸-디옥솔란을 포함한다. 둘 이상의 용매의 조합은 또한 사용될 수 있다.

[0057] 선택적으로, 탄소-계 전극을 생산하기 위한 전술된 방법과 연계하여, 상기 활성탄은 카본블랙 및/또는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE)과 같은 중합체 바인더 또는 다른 적절한 바인더와 혼합될 수 있고, 탄소-계 전극을 형성하기 위해 압축될 수 있다.

[0058] 상기 탄소의 전기적 특성은, 결과적으로 울트라캐패시터로 혼입되는, 탄소-계 전극으로 활성탄을 혼입하여 얻어질 수 있다. 상기 탄소-계 전극을 형성하기 위하여, 상기 활성탄은 전도성 탄소 (예를 들어, Cabot Corporation, Boston, MA에 의해 시판되는 Black Pearls<sup>®</sup>) 및 Teflon<sup>®</sup> (PTFE)과 먼저 조합된다. 상기 카본블랙은 전도성 첨가제로서 제공되고, 상기 PTFE는 바인더로서 제공된다.

[0059] 예로서, 약 100-300 micrometer 범위의 두께를 갖는 카본지 (carbon paper)는 60-90 wt.% 활성탄, 5-20 wt.% 카본블랙 및 5-20 wt.% PTFE를 포함하는 분말 혼합물을 롤링 및 가압하여 제조될 수 있다. 상기 탄소-계 전극은 셀룰로오스 분리막을 사용하여 젤리 롤로 감길 수 있고 그 다음 알루미늄 캔에 배치될 수 있다.

[0060] 울트라캐패시터는 젤리 롤 디자인, 프리즘 디자인, 허니콤 디자인, 또는 다른 적절한 형태를 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. 다른 한편으로는, 하이브리드 울



트라캐패시터에 있어서, 상기 전극 중 하나는 탄소-계이고, 다른 전극은 산화납, 산화루테튬, 수산화 니켈과 같은 슈도 캐패시턴스 물질 (pseudo capacitive material) 또는 전도성 중합체 (예를 들어, 파라플루오로페닐-티오펜)과 같은 또 다른 물질일 수 있다.

[0061] 탄소-계 전극을 포함하는 전기-화학 이중층 캐패시터(EDLCs)의 성능은 탄소의 특성에 직접적으로 관련될 수 있다. 여기에 개시된 활성탄 물질은 경제적으로 실행가능한, 고 파워, 고 에너지 밀도 장치를 위한 탄소-계 전극을 형성하는데 사용될 수 있다. 결과적으로, 상기 활성탄의 특성은 최종 울트라캐패시터의 전기적 특성을 평가하여, 뿐만 아니라 물질의 표면적, 다공성 및 기공 크기 분포를 평가하여 측정될 수 있다. 연관된 전기 특성은 면-비저항 (area-specific resistance) 및 비정전용량 (specific capacitance)을 포함한다.

[0062] 구현 예에 있어서, 상기 활성탄은 고 표면적을 특징으로 할 수 있다. EDLC용 탄소-계 전극은 약 300 m<sup>2</sup>/g 초과, 즉, 300, 350, 400, 500 또는 1000 m<sup>2</sup>/g 초과인 비표면적을 갖는 탄소를 포함할 수 있다. 더욱이, 상기 활성탄은 2500 m<sup>2</sup>/g 미만, 즉, 2500, 2000, 1500, 1200 또는 1000 m<sup>2</sup>/g 미만이 비표면적을 가질 수 있다.

[0063] 상기 활성탄은 마이크로-, 메조-, 및/또는 마크로스케일 다공성을 포함할 수 있다. 여기에 정의된 바와 같이, 마이크로스케일 기공은 2 nm 이하의 기공 크기를 갖고, 울트라-마이크로스케일 기공은 1 nm 이하의 기공 크기를 갖는다. 메조스케일 기공은 2 내지 50 nm의 기공 크기 범위를 갖는다. 마크로스케일 기공은 50 nm 초과인 기공 크기를 갖는다. 구현 예에 있어서, 상기 활성탄은 대부분 마이크로스케일 기공을 포함한다. 여기에 사용된 바와 같은, 용어 '마이크로다공성 탄소' 및 이의 변형은 대부분 (즉, 적어도 50%) 마이크로스케일 기공을 갖는 활성탄을 의미한다. 마이크로다공성, 활성탄 물질은 50% 초과인 마이크로다공성 (예를 들어, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 또는 95% 초과인 마이크로다공성)을 포함할 수 있다.

[0064] 구현 예에 따르면, EDLC용 탄소-계 전극은 약 0.2 cm<sup>2</sup>/g 초과 (예를 들어, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.6, 0.65 또는 0.7 cm<sup>2</sup>/g 초과)의 총 다공성을 갖는 활성탄을 포함한다. 마이크로기공 (d ≤ 2 nm)으로부터 결과하는 총 기공 부피의 부분은 약 90% 이상 (예를 들어, 적어도 90, 94, 94, 96, 98 또는 99%)일 수 있고, 마이크로기공 (d ≤ 1 nm)으로부터 결과하는 총 기공 부피의 부분은 약 50% 이상 (예를 들어, 적어도 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 or 95%)일 수 있다.

[0065] 상기 활성탄의 기공 크기 분포는 울트라마이크로기공, 마이크로기공, 메조기공, 및 마크로기공을 포함할 수 있고, 단일모달 (unimodal), 바이모달, 또는 다중-모달 기공 크기 분포를 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 울트라마이크로기공은 총 기공 부피의 0.2 cm<sup>2</sup>/g 이상 (예를 들어, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35 or 0.4 cm<sup>2</sup>/g 이상)을 포함할 수 있다. 1 < d ≤ 2 nm의 범위에서 기공 크기 (d)를 갖는 기공은 총 기공 부피의 0.05 cm<sup>2</sup>/g 이상 (예를 들어, 적어도 0.1, 0.15, 0.2 또는 0.25 cm<sup>2</sup>/g)을 포함할 수 있다. 만약 존재한다면, 메조기공 및/또는 마크로기공을 포함할 수 있는, 2 nm를 초과하는 기공 크기를 갖는 어떤 기공은, 총 기공 부피의 0.15 cm<sup>2</sup>/g 이하 (예를 들어, 0.1 또는 0.05 cm<sup>2</sup>/g 미만)을 포함할 수 있다.

[0066] 실시 예들에 있어서, 활성탄, 카본블랙 및 PTFE는 이소프로필 알코올과 함께 85:5:10의 중량비로 혼합되고, 알루미늄 집전체 상에 적층되고, 그 다음 약 120℃에서 밤새 건조되는, 박형 시트로 등글게 감아진다. 상기 박형 시트는 약 130 micron의 두께를 갖는다.

[0067] 상기 활성탄의 전기적 특성을 평가하기 위한 버튼 전지는 자립-형 탄소 전극 (free-standing carbon electrode)으로 제작된다. 버튼 전지는 전극 물질의 시트로부터 0.625의 직경을 갖는 탄소 전극을 펀칭하여 형성될 수 있다. 분리막은, 결과적으로, 두 개의 전도성 탄소-코팅 알루미늄 집전체 사이에 샌드위치된 동일한 탄소 전극들 사이에 배치된다. 열경화성 중합체 고리 (thermoset polymer ring)는, 아세토니트릴 내의 1.5M 테트라에틸 암모늄-테트라플루오로보레이트 (TEA-TFB)와 같은 유기 전해질로 채워진, 상기 전지를 밀봉하기 위해 탄소 전극의 주변부에 빙둘어 형성된다.

[0068] 전지의 캐패시턴스 (C<sub>cell</sub>)는 정전류 방전 (galvanostatic discharge)으로부터 측정된다. 상기 전지는 원하는 전위 (예를 들어, 2.7 V)에 대해 정전류 (constant current) (i충전)에서 먼저 충전되고, 정전류 방전 (i방전)이 뒤따른다. 옴의 법칙에 따라, 캐패시터 전류 (i)는 하기 수학 식 1에 따라 캐패시터 전압의 시간 변화 (time derivative)에 비례한다:

[0069] [수학 식 1]

$$i = C \frac{dV}{dt}$$

[0070]

[0071] 여기서 C는 캐패시턴스, V는 전지 전압 (볼트) 및 t는 시간 (초)이다.

[0072] 정전류 방전 곡선 (전지 전압 대 시간)으로부터 기울기를 측정하여, 상기 전지 캐패시턴스 (Farads)는 그 다음 하기 수학 식 2와 같이 계산될 수 있다:

[0073] [수학 식 2]

$$C_{cell} = \frac{i_{discharge}}{dV / dt}$$

[0074]

[0075] 상기 전지 캐패시턴스는 각각의 탄소 전극 (직렬의 캐패시터)의 전기화학적 이중층 캐패시턴스에 의해 나타난 두 개의 개별적인 캐패시턴스의 조화 합 (harmonic sum)이다. 이러한 관계는 하기 수학 식 3으로 표현될 수 있다:

[0076] [수학 식 3]

$$\frac{1}{C_{cell}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

[0077]

[0078] 여기서 C<sub>1</sub> 및 C<sub>2</sub>은 전지에서 개별적인 탄소 전극의 이중층 캐패시턴스이다.

[0079] 이들 캐패시턴스의 규모는 하기 수학 식 4 및 5와 같은 탄소 전극의 부피 비정전용량에 연관될 수 있다:

[0080] [수학 식 4]

$$C_1 = C_{sp,1} \times V_1$$

[0081]

[0082] [수학 식 5]

$$C_2 = C_{sp,2} \times V_2$$

[0083]

[0084] 여기서 C<sub>sp,1</sub> 및 C<sub>sp,2</sub>는 개별적인 탄소 전극의 비정전용량 (F/cm<sup>3</sup>)이고, V<sub>1</sub> 및 V<sub>2</sub>는 상응하는 전극 부피이다. 시험 전지가 동일한 크기 및 조성을 갖는 전극을 사용하기 때문에, C<sub>1</sub> = C<sub>2</sub>, C<sub>sp,1</sub> = C<sub>sp,2</sub> (= C<sub>sp</sub>) 및 V<sub>1</sub> = V<sub>2</sub> (= V<sub>total</sub>/2, 여기서 V<sub>total</sub>은 전지에서 탄소 전극의 총 부피 (cm<sup>3</sup>))이다. 수학 식 3, 4 및 5는 하기 수학 식 6 및 7과 같이, 부피 캐패시턴스, C<sub>sp</sub>를 제공하기 위해 조합될 수 있다.

[0085] [수학 식 6]

$$\frac{1}{C_{cell}} = \frac{2}{C_{sp} \times V_{total}} + \frac{2}{C_{sp} \times V_{total}}$$

[0086]

[0087] 또는

[0088] [수학 식 7]

$$C_{sp} = \frac{4 \times C_{cell}}{V_{total}}$$

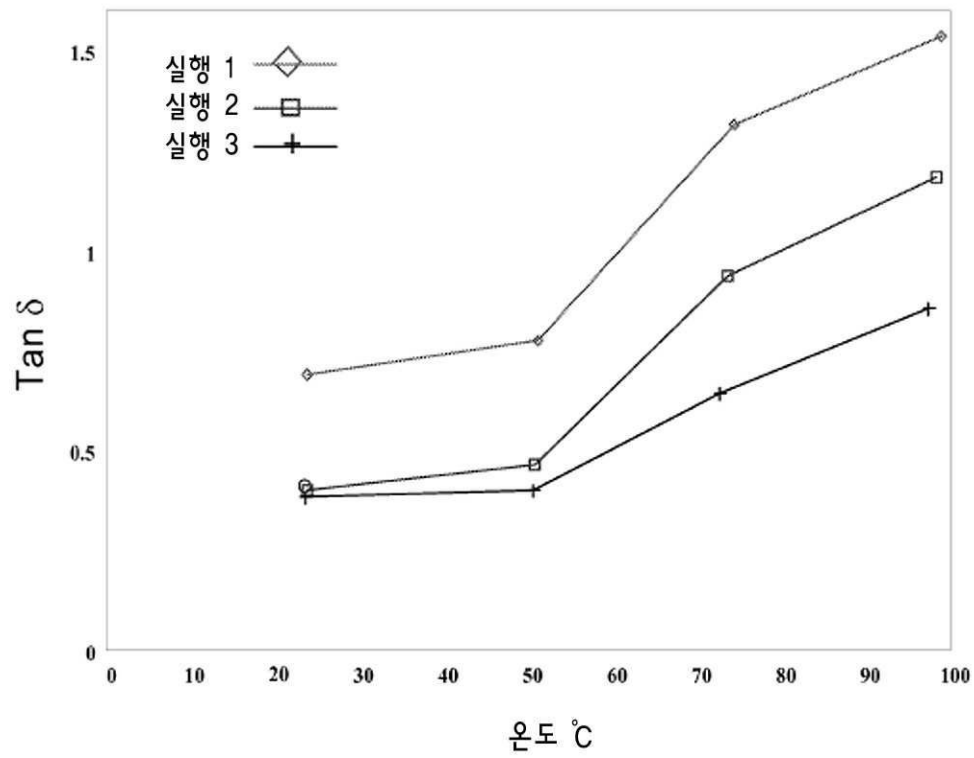
[0089]

[0090] 실시 예

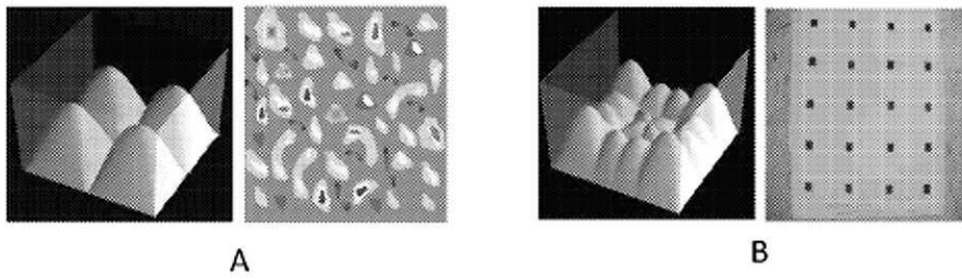
- [0091] 본 발명은 하기 실시 예에 의해 더욱 명확해질 것이다.
- [0092] 실시 예 1
- [0093] 활성탄은 탄소 공급원료 입자 및 KOH의 건조 혼합물이 1.8kW 2.45GHz 발생기(generator)에 연결된 대략 6 피트의 도파관을 통해 통과되는 단일-모드 반응기를 사용하여 제조된다. 탈이온수로 가습화된 질소는 알칼리 금속의 형성을 완하시키기 위한 공정 동안 상기 도파관으로 도입된다. 상기 도파관은 알칼리 종들(species)과 접촉에 기인한 부식을 제한하기 위하여 석영으로 라이닝된다.
- [0094] 실시 예 2
- [0095] 활성탄은 탄소 공급원료 입자 및 KOH의 건조 혼합물이 조절된 속도에서 DC 모터를 사용하여 C-대역(5.85-6.65 GHz) 마이크로파 반응기의 안 및 밖으로 이동되는 석영 도가니에 적재되는 단일-모드 반응기를 사용하여 제조된다. 상기 활성화 반응의 정도는 반응기 내에 상기 공급원료/KOH 혼합물의 체류 시간을 조절하여 조절된다.
- [0096] 활성탄은 보조-마이크로파, 복수 가열 단계 화학적인 활성화 방법을 사용하여 제조된다. 조절된 온도 램프와 관련하여, 입구가 넓은(broad-faced), 개방 도가니는 탄소 및 알칼리 수산화물 활성화제 사이의 반응 동안 발포를 감소 또는 제거하기 위해 사용된다. 비록 알칼리 금속의 형성은 건조 분위기의 공정에서 일어날지라도, 알칼리 금속 형성은 활성화 공정 동안 마이크로파 반응 챔버에 탈-이온수를 통해 불활성화 공정 가스를 거품을 발생시켜 피하게 된다.
- [0097] 여기에 사용된 바와 같이, "단수" 및 "복수"는, 별도의 언급이 없는 한, 복수를 포함한다. 따라서, 예를 들어, "활성화제"에 대해 언급하면, 특별한 언급이 없는 한, 둘 이상의 이러한 "활성화제"를 갖는 실시 예들을 포함한다.
- [0098] 범위는 "약" 하나의 특정 값으로부터, 및/또는 "약" 다른 특정 값으로 여기에서 표현될 수 있다. 이러한 범위로 표현된 경우, 실시 예들은 하나의 특정 값으로부터 및/또는 다른 특정 값까지를 포함한다. 유사하게, 선행하는 "약"의 사용에 의해, 값이 대략으로 표현된 경우, 특정 값은 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.
- [0099] 특별한 언급이 없는 한, 여기에 서술된 어떤 방법은 이의 단계들이 특정한 순서로 수행되는 것을 요구하는 것으로 해석되는 것을 의도하지는 않는다. 따라서, 방법 청구항은 이의 단계를 수반하는 순서를 사실상 열거하지 않거나, 또는 상기 단계가 특정한 순서로 제한되는 청구항 또는 상세한 설명에서 특별하게 언급되지 않는 경우, 어떤 특정 순서로 추정되는 것으로 의도되지 않는다.
- [0100] 이것은 또한 여기에서 인용이 특정 방식의 기능으로 "구성되거나" 또는 "적용되는" 본 발명의 구성 요소를 의미하는 것으로 주목된다. 이러한 관점에서, 이러한 구성 요소는 특정 방식의 기능, 또는 특정한 특성을 구체화하기 위해 "구성되거나" 또는 "적용되고", 여기서 이러한 인용은 의도된 사용의 인용과 대립하는 구조적 인용이다. 좀더 구체적으로는, 상기 구성 요소가 "구성되거나" 또는 "적용되는" 방식에 대한 여기에서의 기준은, 상기 구성 요소의 존재하는 물리적 조건을 나타내고, 이로써, 상기 구성 요소의 구조적 특징의 명백한 인용으로 수용될 것이다.
- [0101] 특정 구현 예의 다양한 특색, 요소 또는 단계들이 전통적인 문구 "포함하는"을 사용하여 개시될 수 있지만, 이것은 전통적인 문구 "이루어지는", 또는 "필수적으로 이루어지는"을 사용하여 기재될 수 있는 것을 포함하는, 선택적인 구현 예들이 암시되는 것으로 이해될 것이다. 따라서, 예를 들어, 탄화된 물질을 포함하는 탄소 공급원료에 대한 암시된 선택적인 구현 예들은 탄소 공급원료가 탄화된 물질로 이루어지는 구현 예들 및 탄소 공급원료가 탄화된 물질로 필수적으로 이루어지는 구현 예들을 포함한다.
- [0102] 당업자들에게 본 발명의 사상 및 범주를 벗어나지 않고 다양한 변형 및 변경이 만들어질 수 있음은 자명하다. 본 발명의 사상 및 물질을 혼입하는 개시된 구현 예들의 변형 조합, 준-조합 및 변경이 당업자에게 일어날 수 있기 때문에, 본 발명은 첨부된 청구항 및 이들의 균등물의 범주 내의 모든 것을 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

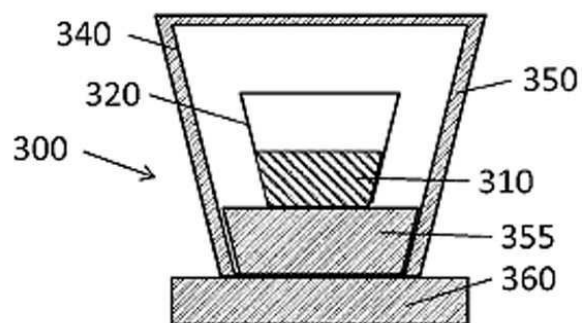
도면1



도면2

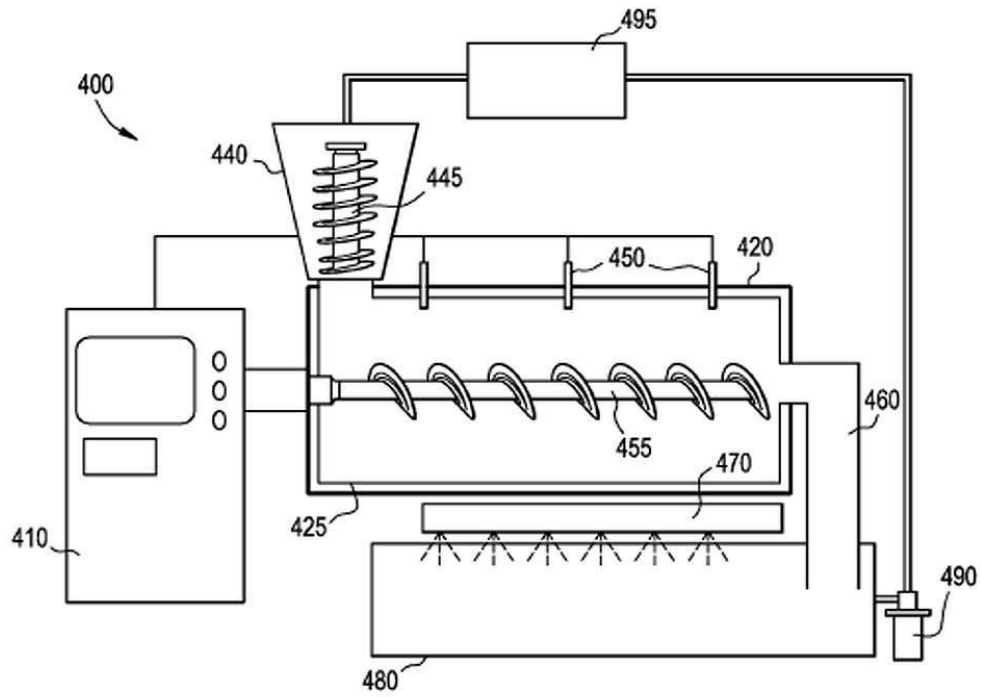


도면3

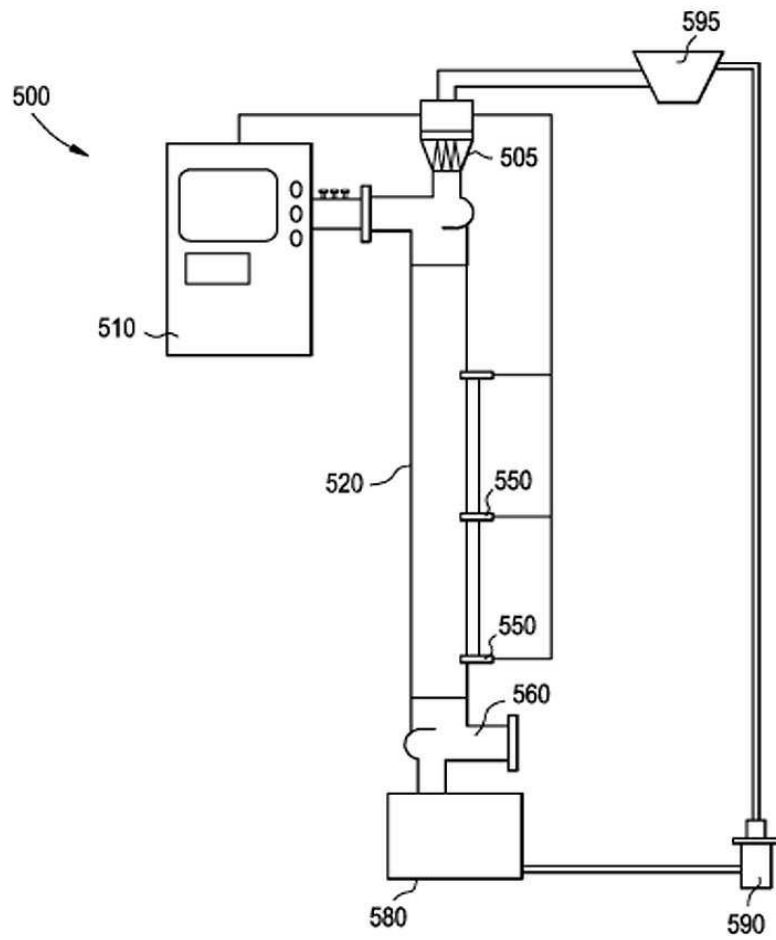




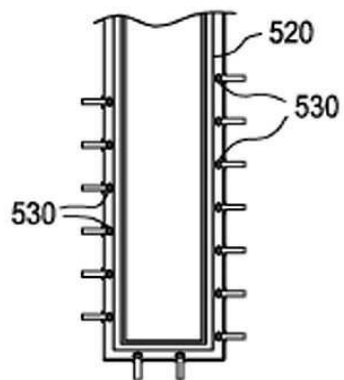
도면4



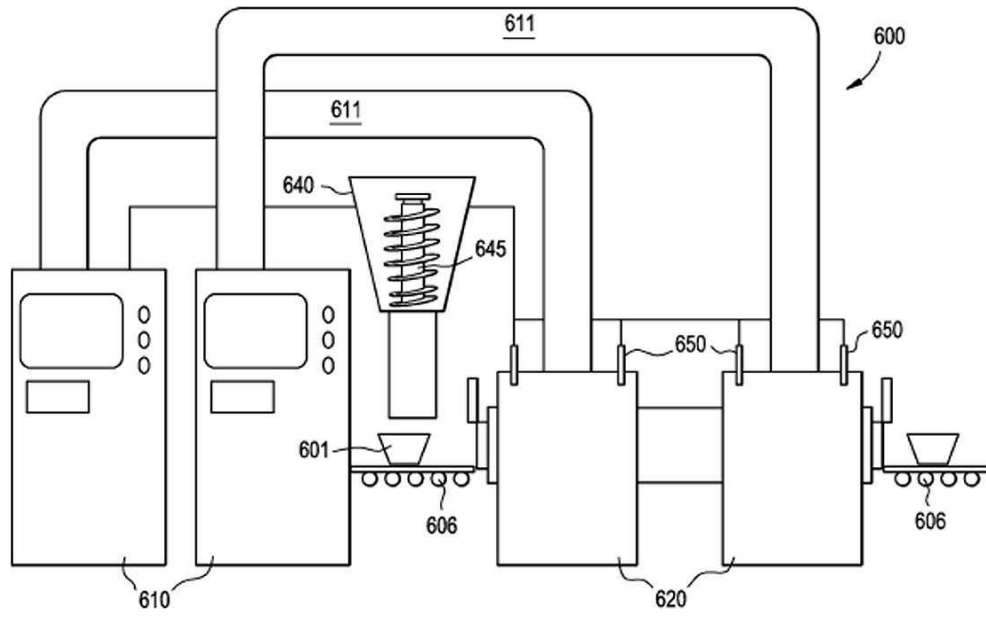
도면5a



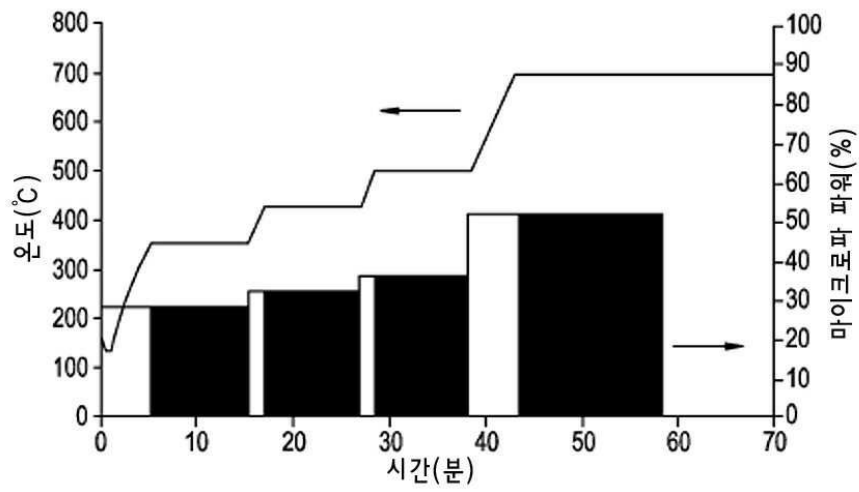
도면5b



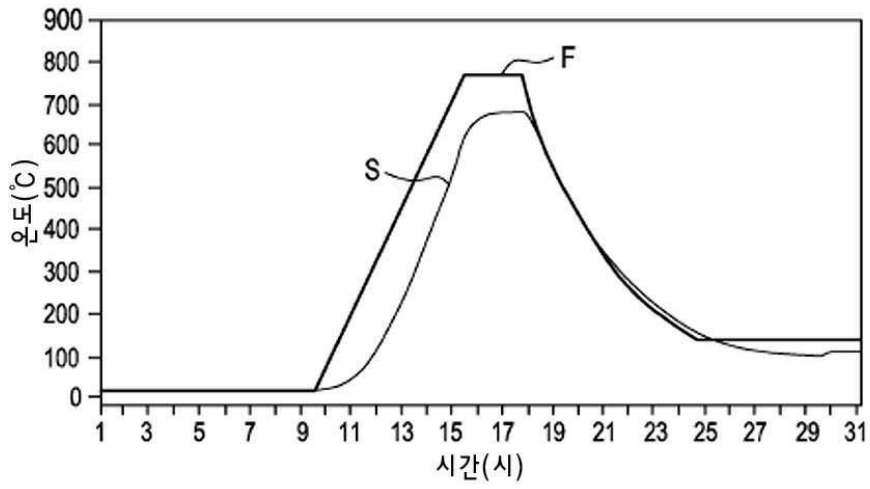
도면6



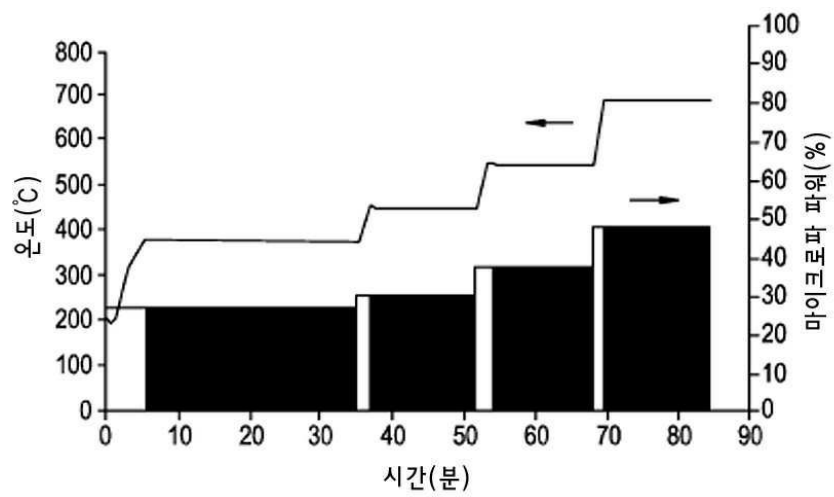
도면7



도면8



도면9



도면10

