



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. H01G 9/04 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년05월07일 10-0715873 2007년05월01일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2005-0100066 2005년10월24일 2005년10월24일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2007-0044116 2007년04월27일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 재단법인 포항산업과학연구원
 경북 포항시 남구 효자동 산-32번지

(72) 발명자 김제영
 경북 포항시 남구 지곡동 교수아파트 7-1101

 이재민
 경북 포항시 북구 학잠동 동아아파트 102-1602

 이영운
 경북 경주시 강동면 유금리 벽산아파트 101-402

(74) 대리인 조인제

(56) 선행기술조사문헌 JP10335188 A KR1020020007458 A	JP2005123462 A KR1020060034420 A
--	-------------------------------------

심사관 : 신창우

전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 슈퍼캐패시터 전극용 탄소재료의 메조포어 함량 증대 방법

(57) 요약

본 발명은 메조페이스 핏치를 2 단계로 활성화 처리하여 메조포어가 발달된 슈퍼캐패시터 전극 재료를 제조하는 방법에 관한 것으로, 메조페이스 핏치 분말을 탄산칼륨 용액에 의해 제 1 단계로 활성화 처리하여 메조포어를 발현시키며, 상기 메조페이스 핏치 분말을 수산화칼륨 용액에 의해 제 2 단계로 활성화 처리하여 비표면적을 증가시키는 동시에 상기 메조포어를 본격적으로 발달시키므로써 전해질의 침투 부착이 용이한 메조포어의 함량을 대폭 증대시키도록 구성되는 슈퍼캐패시터 전극 재료의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도

도 3

특허청구의 범위

청구항 1.

메조페이스 핏치를 $10\ \mu\text{m}$ 이하로 분쇄하여 메조페이스 핏치 분말을 형성하는 단계;

상기 메조페이스 핏치 분말을 2 ~ 3 몰의 탄산칼륨(K_2CO_3) 용액에 침적하고 수분이 증발하도록 가열하여 메조페이스 핏치 분말을 회수하는 단계;

상기 메조페이스 핏치 분말을 불활성 기체 하에서 $700 \sim 800\ ^\circ\text{C}$ 로 30 ~ 60 분간 열처리하는 단계;

상기 메조페이스 핏치 분말을 수산화칼륨(KOH) 용액에 침적하고 수분이 증발하도록 가열하여 메조페이스 핏치 분말을 회수하는 단계;

상기 메조페이스 핏치 분말을 불활성 기체 하에서 $700 \sim 800\ ^\circ\text{C}$ 로 30 ~ 60 분간 열처리하는 단계;

상기 열처리된 메조페이스 핏치 분말을 수세하고 회수하여 건조하는 단계;로

구성되는 것을 특징으로 하는 슈퍼캐패시터 전극용 탄소재료의 메조포어 함량 증대 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 수산화칼륨(KOH) 용액의 농도는 1 몰인 것을 특징으로 하는 슈퍼캐패시터 전극용 탄소재료의 메조포어 함량 증대 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 메조페이스 핏치를 $10\ \mu\text{m}$ 이하로 분쇄하여 메조페이스 핏치 분말을 형성하는 단계와, 상기 메조페이스 핏치 분말을 2 ~ 3 몰의 탄산칼륨(K_2CO_3) 용액에 침적하고 수분이 증발하도록 가열하여 메조페이스 핏치 분말을 회수하는 단계와, 상기 메조페이스 핏치 분말을 불활성 기체 하에서 $700 \sim 800\ ^\circ\text{C}$ 로 30 ~ 60 분간 열처리하는 단계와, 상기 메조페이스 핏치 분말을 1 몰의 수산화칼륨(KOH) 용액에 침적하고 수분이 증발하도록 가열하여 메조페이스 핏치 분말을 회수하는 단계와, 상기 메조페이스 핏치 분말을 불활성 기체 하에서 $700 \sim 800\ ^\circ\text{C}$ 로 30 ~ 60 분간 열처리하는 단계와, 상기 열처리된 메조페이스 핏치 분말을 수세하고 회수하여 건조하는 단계로 구성되어 메조페이스 핏치 분말을 탄산칼륨 용액과 수산화칼륨 용액에 의해 2 단계로 활성화 처리함으로써 전해질의 침투 부착이 용이한 메조포어의 함량을 증대시키는 슈퍼캐패시터 전극 재료의 제조 방법에 관한 것이다.

슈퍼캐패시터는 화학 반응을 이용하여 전기에너지를 축전하는 화학 전지와는 달리 전극의 표면에 전하 자체를 집적하여 축전하는 전기에너지 저장 장치로서 하이브리드 자동차 등의 동력원으로 사용된다.

슈퍼캐패시터는 다공성의 전극 표면에 양이온과 음이온으로 분리된 전해질의 이온들이 전기이중층을 형성하면서 축전되어 있다가, 전기에너지가 필요할 때 이온 상태로 전극 표면에서 전기에너지로 전환되어 방전되는데, 이 때 화학 전지의 경우에는 화학 반응에 의해 전기에너지를 충전 및 방전하기 때문에 전극의 사용횟수가 제한되는 반면, 슈퍼캐패시터는 화학 반응을 동반하지 않고 전기에너지를 충전 및 방전하기 때문에 전극의 충전 및 방전 횟수에 따른 열화 현상이 발생하지 않는 우수한 전기에너지 저장 장치이기는 하지만, 화학 전지에 비해 충전 용량이 작기 때문에 동일한 용량의 전기에너지를 축전하기 위해서는 화학 전지에 비해 대형이어야 한다는 문제점이 있다.

이러한 슈퍼캐패시터의 전극 재료로서는 비표면적이 매우 큰 활성탄소, 루테튬산화물, 티타늄산화물과 같은 금속 산화물이 사용되고 있으나 활성탄소 이외의 재료는 매우 고가이기 때문에 일반적으로 활성탄소를 가장 많이 적용하고 있다. 이러한 활성탄소가 슈퍼캐패시터의 전극 재료로 적용되기 위해서는 다공성으로 비표면적이 커야 한다.

슈퍼캐패시터의 전극과 관련된 종래의 기술을 요약하여 다음의 표 1에서 나타낸다.

<표 1> 종래의 슈퍼캐패시터의 전극 기술

특허번호	내용
US Pat. 5,429,893	캐패시터의 1개의 전극은 탄소 재료를 적용하고 다른 전극은 redox성인 금속재료를 적용.
US Pat. 5,420,168	Resol계 수지와 다른 고분자를 적용하여 고밀도 및 고비표면적(400 ~ 1,000 m ² /g)의 Carbon foam재질의 전극 제조 방법.
US Pat. 5,369,546	활성탄 50% 이상과 Polyacene의 복합재료에 TiC, Pt등을 첨착한 전극 제조 방법.
US Pat. 5,319,518	Fullerene과 같은 다공성, 고전도성의 탄소 전극을 적용한 EDLC제조.
US Pat. 5,172,307	활성탄과 polyacene을 혼합한 EDLC 용 전극 제조.
US Pat. 5,168,433	활성탄에 산성 관능기를 부착하여 수명을 증가시키는 방법.
US Pat 5,136,473	입자 크기가 다른 활성탄을 소결하여 1,300 m ² /g의 비표면적을 가지는 전극 제조.
US Pat. 6,225,020	Sol-Gel법을 적용하여 활성탄에 RuOx를 첨착하는 전극 제조.
일본공개특허공보2002-158140	탄소 입자에 다양한 금속을 첨착하여 전극 제조.

슈퍼캐패시터의 전극 재료로는 전기 저항을 낮추기 위해서는 탄소 순도가 매우 높은 탄소전극 재료가 요구되어 일반적으로 활성탄과 활성탄소섬유가 적용된다. 활성탄은 제조원가가 저렴하다는 특징이 있으나 원료인 석탄에 함유된 다량의 불순물 때문에 전극으로 사용될 때 저항이 높아지는 단점이 있다. 이러한 점을 보완하는 물질이 활성탄소섬유로서 일반적으로 원료의 특성상 무기질의 불순물 함량이 매우 작기 때문에 불순물로 인한 전기저항이 발생하지 않는다.

슈퍼캐패시터의 전극 재료로 사용되는 활성탄, 활성탄소섬유는 일반적인 활성탄, 활성탄소섬유와 달리 입자가 매우 미세하고 균일해야 하고 특히, 비표면적이 커야 한다. 그러나, 단순히 활성탄 및 활성탄소섬유의 비표면적이 크다고 해서 축전 용량이 높아지는 것은 아니며, 전극 내부로 전해질이 충분히 침투할 수 있는 포어 구조를 가지고 있어야 한다.

그런데, 단지 1 단계로만 활성화 처리되어 형성되는 종래의 활성탄소는 다공질화되어 비표면적이 크기는 하지만 전해질이 침투하기 어려운 마이크로포어를 대량으로 포함하고 있다. 따라서, 축전 용량이 큰 전극 재료로 사용하기 위해서는 활성탄, 활성탄소에서 전해질의 침투가 용이한 포어 구조인 메조포어의 함량을 대폭 증대시키는 것이 매우 중요하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기와 같은 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 메조페이스 핏치 분말을 탄산칼륨 용액에 의해 제 1 단계로 활성화 처리하고, 수산화칼륨 용액에 의해 제 2 단계로 활성화 처리하여 전해질의 침투 부착이 용이한 메조포어의 함량을 증대시키는 슈퍼캐패시터 전극 재료의 제조 방법을 제공하는데 목적이 있다.

발명의 구성

본 발명의 슈퍼캐패시터 전극용 탄소재료의 메조포어 함량 증대 방법은 메조페이스 핏치를 10 μm 이하로 분쇄하여 메조페이스 핏치 분말을 형성하는 단계와, 상기 메조페이스 핏치 분말을 2 ~ 3 몰의 탄산칼륨(K₂CO₃) 용액에 침적하고 수분이 증발하도록 가열하여 메조페이스 핏치 분말을 회수하는 단계와, 상기 메조페이스 핏치 분말을 불활성 기체 하에서 700 ~ 800 °C로 30 ~ 60 분간 열처리하는 단계와, 상기 메조페이스 핏치 분말을 1 몰의 수산화칼륨(KOH) 용액에 침적하고 수분이 증발하도록 가열하여 메조페이스 핏치 분말을 회수하는 단계와, 상기 메조페이스 핏치 분말을 불활성 기체 하에서 700 ~ 800 °C로 30 ~ 60 분간 열처리하는 단계와, 상기 열처리된 메조페이스 핏치 분말을 수세하고 회수하여 건조하는 단계로 구성되는 특징이 있다.

도 1은 탄산칼륨과 수산화칼륨의 2 단계로 활성화한 실시예 1의 시료 세공분포를 도시한 것이고, 도 2는 탄산칼륨만으로 활성화 처리한 비교예 1의 시료 세공분포를 도시한 것이고, 도 3은 상기 실시예 1과 비교예 1의 시료 세공분포 비교를 도시한 것이다. 각 그래프 상에서 x축은 메조포어의 직경($\text{\AA}$), y축은 메조포어의 함량(cm^3/g)을 나타낸다. 특히 그래프상에서 y축의 값이 커진다는 것은 메조포어의 함량이 커지는 것을 예시한다.

다음과 같이 본 발명을 상세하게 설명한다.

석탄 또는 석유계 핏치로부터 제조되어 활성탄소가 주성분인 메조페이스 핏치를 탄산칼륨(K_2CO_3) 용액에 의해 제 1 단계로 활성화 처리하면 상기 메조페이스 핏치 분말에 메조포어가 발현되며, 이어 수산화칼륨(KOH) 용액에 의해 제 2 단계로 활성화 처리하면 상기 메조페이스 핏치 분말이 본격적으로 다공질화되어 비표면적이 대폭 증가하는 동시에 상기 메조포어가 크게 발달하여 그 함량이 대폭 증대된 고축전 슈퍼캐패시터 전극용 재료를 구성할 수 있다.

우선, 메조페이스 핏치를 $10\ \mu\text{m}$ 이하로 분쇄하여 메조페이스 핏치 분말을 형성한다.

상기 메조페이스 핏치 분말을 2 ~ 3 몰의 탄산칼륨 용액에 침적하고 일정한 시간동안 방치하여 상기 메조페이스 핏치 분말에서 메조포어를 발현시킨다. 상기 혼합물을 수분이 증발하도록 가열하여 탄산칼륨 성분이 내부 및 표면에 부착된 메조페이스 핏치 분말을 회수한다.

메조페이스 핏치 분말을 활성화 처리하는 탄산칼륨 용액의 농도가 2 몰 미만이면 메조페이스 핏치 분말의 내부 및 표면에 탄산칼륨 성분이 충분히 부착되지 않으며, 탄산칼륨 용액의 농도가 3 몰을 초과하면 탄산칼륨 용액의 사용량에 비해 메조페이스 핏치 분말의 메조포어 함량과 기타 물성이 충분히 증대되지 않는다.

상기와 같이 회수된 메조페이스 핏치 분말을 불활성 기체 하에서 $700 \sim 800\ ^\circ\text{C}$ 에서 30 ~ 60 분간 열처리하여 비표면적이 일정한 수준으로 유지되면서 메조포어가 발현되는 메조페이스 핏치 분말을 구성한다.

이러한 열처리 과정에서 시료인 메조페이스 핏치 분말이 산화되어 소멸되는 것을 방지하기 위하여 질소, 아르곤 등의 불활성 기체 하에서 열처리를 실시한다. 메조페이스 핏치 분말의 열처리 온도가 $700\ ^\circ\text{C}$ 미만이면 상기 메조페이스 핏치 분말의 비저항이 감소되지 않으며, 열처리 온도가 $800\ ^\circ\text{C}$ 를 초과하면 수율이 감소되고 열처리 장치의 부식이 심하게 발생한다. 또한, 메조페이스 핏치 분말의 열처리 시간이 30 분 미만이면 상기 메조페이스 핏치 분말이 충분히 활성화 처리되지 않으며, 열처리 시간이 60 분을 초과하면 메조페이스 핏치 분말에서 메조포어가 더이상 증대되지 않는다.

상기와 같이 열처리된 메조페이스 핏치 분말을 즉시 물에 침적하여 냉각 및 세척하고 여과하여 상기 메조페이스 핏치 분말을 회수하며, 상기와 같은 세척 및 여과 과정을 반복하여 상기 핏치 분말에 잔류된 탄산칼륨 성분을 완전히 제거한 후에 건조하여 메조페이스 핏치 분말의 제 1 단계 활성화 처리를 완료한다.

상기 메조페이스 핏치 분말을 1 몰의 수산화칼륨 용액에 침적하고 일정한 시간동안 방치하여 상기 메조페이스 핏치 분말을 본격적으로 다공질화하여 비표면적을 증대시키는 동시에 제 1단계의 활성화 처리에서 발현된 메조포어를 본격적으로 발달시킨다. 상기 혼합물을 수분이 증발하도록 가열하여 수산화칼륨 성분이 내부 및 표면에 부착된 메조페이스 핏치 분말을 회수한다.

메조페이스 핏치 분말을 활성화 처리하는 수산화칼륨 용액의 농도가 1 몰 미만이면 메조페이스 핏치 분말에서 비표면적이 충분히 증대되지 않으며, 수산화칼륨 용액의 농도가 1 몰을 초과하면 메조페이스 핏치 분말에서 비표면적이 과다하게 증대되는 반면 메조포어의 함량이 감소한다.

상기와 같이 회수된 메조페이스 핏치 분말을 불활성 기체 하에서 $700 \sim 800\ ^\circ\text{C}$ 에서 30 ~ 60 분간 열처리하므로써 비표면적이 증대되면서 메조포어가 제대로 발달되는 메조페이스 핏치 분말을 구성한다.

메조페이스 핏치 분말의 열처리 온도가 $700\ ^\circ\text{C}$ 미만이면 상기 메조페이스 핏치 분말의 비표면적이 증대되지 않으며, 열처리 온도가 $800\ ^\circ\text{C}$ 를 초과하면 수율이 감소되고 열처리 장치의 부식이 심하게 발생한다. 또한, 메조페이스 핏치 분말의 열처리 시간이 30 분 미만이면 상기 메조페이스 핏치 분말이 충분히 다공질화되지 않으며, 열처리 시간이 60 분을 초과하면 메조페이스 핏치 분말의 비표면적이 과다하게 증대되는 반면 메조포어의 함량은 감소한다.

상기와 같이 열처리된 메조페이스 핏치 분말을 물에 침적하여 냉각 및 세척하고 여과하여 상기 메조페이스 핏치 분말을 회수하며, 상기와 같은 세척 및 여과 과정을 반복하여 상기 핏치 분말에 잔류된 수산화칼륨 성분을 완전히 제거하여 메조페이스 핏치 분말의 제 2 단계 활성화 처리를 완료한 후에 건조하여 활성탄을 제조하고, 제조된 활성탄을 고축전 슈퍼커패시터의 전극으로 가공한다.

이하 실시예를 참조하여 본 발명을 상세히 설명하고자 한다.

<실시예 1>

(a11) 메조페이스 핏치를 10 μm 이하로 분쇄하여 메조페이스 핏치 분말을 구성하였다. (a12) 상기 (a11) 단계에서 구성된 메조페이스 핏치 분말을 3 몰의 탄산칼륨 용액에 1 시간동안 침적한 후에 가열하여 수분을 증발시켰다. (a13) 상기 (a12) 단계에서 건조 후 잔류된 메조페이스 핏치 분말을 열처리 장치에 넣고 불활성 기체인 질소를 충전한 후 상온으로부터 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 700 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하여 60분간 열처리하여 제1단계의 활성화 처리를 실시하였다. (a14) 상기 (a13)단계에서 활성화 처리된 메조페이스 핏치 분말을 물에 침적하여 냉각 및 세척하고 여과하여 회수하며, 상기와 같은 과정을 수회 반복한 후에 건조하였다.

(a15) 상기 (a14)단계에서 제1단계 활성화된 메조페이스 핏치 분말을 1 몰의 수산화칼륨 용액에 1 시간동안 침적한 후에 가열하여 수분을 증발시켰다. (a16) 상기 (a15) 단계에서 건조 후 잔류된 메조페이스 핏치 분말을 열처리 장치에 넣고 불활성 기체인 질소를 충전한 후 상온으로부터 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 700 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하여 60분간 열처리하여 제2단계의 활성화 처리를 실시하여 활성탄을 구성하였다. (a17) 상기 (a16)단계에서 활성화 처리된 활성탄을 즉시 물에 침적하여 냉각 및 세척하고 여과하여 회수하며, 상기와 같은 과정을 수회 반복한 후에 건조하여 전극 재료를 제조하였다. 제조된 전극 재료의 비표면적을 측정하였다.

세공 분포의 측정 결과는 도 1에 도시하였으며, 활성탄의 비표면적은 380 m^2/g 이며 평균 세공 입경은 47.9 $\text{\AA}$ 이다.

<실시예 2>

본 실시예 2에서는, 상기 실시예 1의 (a13) 및 (a16)의 각 열처리과정을 달리하여, 상온으로부터 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 800 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하여 60분간 열처리하여 제 1단계 및 제 2단계의 활성화 처리를 각각 실시한다는 것 이외에는 (a11)(a12)(a14)(a15) 및 (a17)의 처리과정은 실시예 1과 동일하게 하여 전극재료를 제조하였으며, 상기와 같은 과정을 수회 반복한 후에 건조하여 제조된 전극 재료의 비표면적을 측정하였다.

측정 결과, 활성탄의 비표면적은 450 m^2/g 이며 평균 세공 입경은 49 $\text{\AA}$ 이다.

<비교예 1>

본 비교예 1에서는, 상기 실시예 1의 (a11) 내지 (a14) 과정을 통하여 제 1 단계의 활성화 처리만 실시하여 전극재료를 제조하였으며, 상기와 같은 과정을 수회 반복한 후에 건조하여 제조된 전극 재료의 비표면적을 측정하였다.

세공 분포의 측정 결과는 도 2에 도시하였으며, 활성탄의 비표면적은 233 m^2/g 이며 평균 세공 입경은 75 $\text{\AA}$ 이다.

<비교예 2>

본 비교예 2에서는, 상기 비교예 1의 (a13)의 열처리과정을 달리하여, 상온으로부터 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 800 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하여 60분간 열처리하여 제 1단계의 활성화 처리만을 실시하여 전극재료를 제조하였으며, 상기와 같은 과정을 수회 반복한 후에 건조하여 제조된 전극 재료의 비표면적을 측정하였다.

측정 결과, 활성탄의 비표면적은 257 m^2/g 이며 평균 세공 입경은 52.9 $\text{\AA}$ 이다.

이상의 실시예 1,2에서는 복합 성분의 활성화 시약(탄산칼륨과 수산화칼륨)을 사용하여 2단계의 활성화 처리를 실시한 것이고, 비교예 1,2에서는 단일 성분의 활성화 시약(탄산칼륨)을 사용하여 1단계 활성화 처리만을 실시한 것이고, 본 발명의 비교예 1과 실시예 1, 비교예 2와 실시예 2는 각각 동일한 승온속도에서 열처리가 이루어진 것이다.

실시에 1과 비교예 1의 세공 분포를 비교한 것을 도 3에 도시하였다. 실시예와 비교예를 비교 분석한 결과, 메조페이스 핏치 분말을 탄산칼륨 용액에 의해 제 1 단계의 활성화 처리한 실시한 시료에 비해, 메조페이스 핏치 분말을 탄산칼륨 용액에 의해 제 1 단계로 활성화 처리하고 수산화칼륨 용액에 의해 제 2 단계로 활성화 처리한 시료에서 20 ~ 100 Å 범위의 메조포어의 함량이 월등하게 증대된 높은 것으로 나타났다.

발명의 효과

본 발명에 의하여 제조되는 전극 재료는 탄산칼륨 용액과 수산화칼륨 용액에 의해 2 단계로 활성화 처리되어 전해질의 침투 부착이 용이한 메조포어의 함량을 증대되어 전해액과의 친화력이 크게 활성화되기 때문에 고충전 수퍼캐패시터의 전극으로 활용하기에 매우 적합하며, 아울러 고충전 수퍼캐패시터를 소형화하도록 지원하는 효과가 있다.

상기와 같이 본 발명은 기재된 실시예를 중심으로 상세하게 설명하였지만, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능하다는 것은 당업자에 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

도면의 간단한 설명

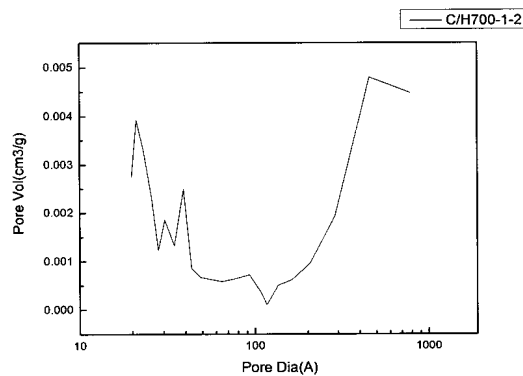
도 1은 본 발명의 실시예 1에 의한 시료의 세공분포 측정결과를 도시한 것이고

도 2는 비교예 1에 의한 시료의 세공분포 측정 결과를 도시한 것이고

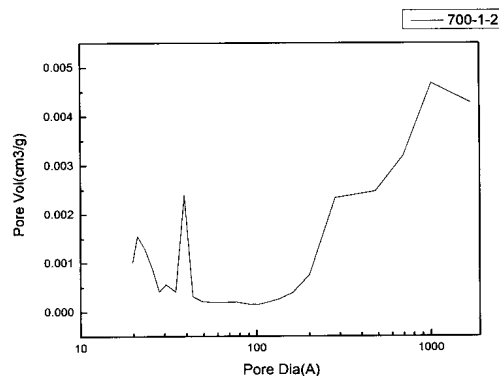
도 3은 본 발명의 실시예 1과 비교예 1에 의한 시료의 세공분포 측정결과를 비교하여 도시한 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

