(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0037073
(43) 공개일자 2015년04월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/26 (2013.01) *H01G 11/32* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2013-0116296
(22) 출원일자 2013년09월30일
심사청구일자 2013년09월30일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
문준혁
서울 양천구 목동남로2길 60-7, 103동 603호 (신정동, 양천중앙하이츠)
이훈희
서울 마포구 독막로29길 31, 1층 (신수동, 주택)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

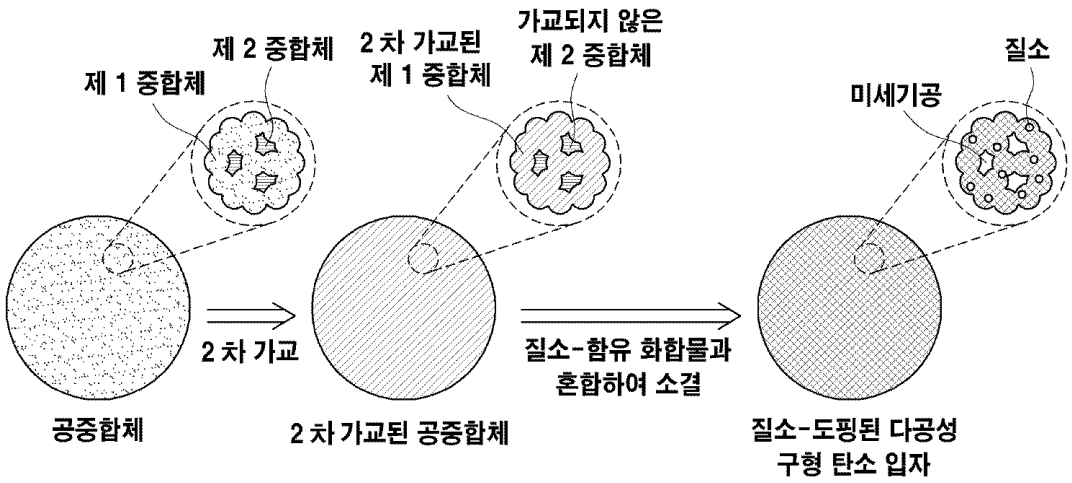
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **수퍼캐패시터용 전극물질**

(57) 요 약

본원은 수퍼캐패시터용 전극물질에 관한 것으로서, 구체적으로는 질소에 의해 도핑된 다공성 구형 탄소 입자를 함유하는, 수퍼캐패시터용 전극물질에 관한 것이다.

대 표 도



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20120009792
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 이공분야기초-일반연구자지원사업(기본)
연구과제명 고용량 슈퍼캐패시터를 위한 고밀도의 탄소나노튜브 볼 제조
기 여 율 1 /2
주관기관 서강대학교 산학협력단
연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2013R1A1A2010973
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발사업(기후변화대응 기초원천기술개발과제)
연구과제명 차원 응력분산구조의 다원계 전극소재 제조기술개발
기 여 율 1/2
주관기관 서강대학교 산학협력단
연구기간 2012.09.30 ~ 2013.09.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

질소-도핑된 다공성 구형 탄소 입자를 포함하는, 수퍼캐패시터용 전극물질로서,

상기 질소-도핑된 다공성 구형 탄소 입자는,

제 1 중합체와 제 2 중합체를 포함하며 1 차 가교된 구형의 공중합체 입자를 형성하고;

상기 공중합체 입자 중 제 1 중합체 부분을 2 차 가교시키고;

상기 일부가 2 차 가교된 공중합체 입자에 질소-함유 화합물을 첨가하여 혼합물을 형성하며;

상기 혼합물을 소결시켜 상기 2 차 가교된 제 1 중합체 부분을 선택적으로 탄화시키고 상기 제 2 중합체 부분을 선택적으로 제거하는 것

을 포함하는 방법에 의하여 제조되는 것인, 수퍼캐패시터용 전극물질.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 중합체는 방향족 단량체의 중합에 의하여 형성되는 것인, 수퍼캐패시터용 전극물질.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 방향족 단량체는, 스타이렌, 벤즈아마이드, 부틸렌테레프탈레이트, 에틸렌테레프탈레이트, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 수퍼캐패시터용 전극물질.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 중합체는 비방향족 단량체의 중합에 의하여 형성되는 것인, 수퍼캐패시터용 전극물질.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 비방향족 단량체는, 메틸메타크릴레이트, 아크릴레이트, 아크릴아마이드, 아크릴로나이트릴, 할로겐화 비닐, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 수퍼캐패시터용 전극물질.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 구형의 공중합체 입자를 형성하는 것은, 상기 제 1 중합체를 형성하는 단량체와 상기 제2 중합체를 형성하는 단량체의 혼합물을 에멀젼 중합 반응시켜 수행되는 것인, 수퍼캐패시터용 전극물질.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 공중합체 입자 중 제 1 중합체 부분을 2 차 가교시키는 것은, 상기 공중합체 입자에 함유된 상기 제 1 중합체 부분을 프리델크래프트-아실화 반응시켜 수행되는 것인, 수퍼캐패시터용 전극물질.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 질소-함유 화합물의 첨가량이 5 중량부 내지 50 중량부인, 수퍼캐패시터용 전극물질.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 질소-함유 화합물은, 아민류, 이민류, 나이트릴류, 피롤류, 디아졸류, 트리아졸류, 피리딘류, 디아진류, 트리아진류, 및 이들의 유도체들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 수퍼캐패시터용 전극물질.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 소결은 700℃ 내지 900℃의 온도에서 수행되는 것인, 수퍼캐패시터용 전극물질.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 입자의 질소 도핑률이 15% 이하인, 수퍼캐패시터용 전극물질.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 수퍼캐패시터용 전극물질을 포함하는, 수퍼캐패시터용 전극.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은 수퍼캐패시터용 전극물질에 관한 것으로서, 구체적으로는 질소에 의해 도핑된 다공성 구형 탄소 입자를 함유하는, 수퍼캐패시터용 전극물질에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 고성능 휴대용 전원은 모든 휴대용 정보통신기기, 전자기기, 특히 전기자동차 등에 필수적으로 사용되는 완제품 기기의 핵심 부품이다. 지금까지 개발된 에너지 저장 시스템으로는 모두 전기화학적인 원리를 이용한 것으로, 리튬 (Li)계 이차전지와 전기화학적 캐패시터가 대표적이다. 이 중에서도 이차전지는, 단위무게 혹은 부피당 축적할 수 있는 에너지의 양 (에너지 밀도) 측면에서는 우수하나, 사용기간, 충전시간, 단위시간당 사용할 수 있는 에너지의 양 (출력 밀도) 측면에서는 아직 많은 개선의 여지를 보이고 있다.

[0003] 이에 비하여, 전기화학적 캐패시터는 종래의 정전 캐패시터보다 비축전 용량이 1000 배 이상되어 초고용량 캐패시터 (supercapacitor 또는 ultracapacitor)로 알려져 있지만 에너지 밀도 면에서 이차전지에 비해 작으며, 사용시간, 충전시간, 출력밀도 면에서는 이차전지보다 매우 우수한 특성을 보이고 있으며, 따라서, 상기 캐패시터의 경우 에너지 밀도를 향상시키기 위한 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 전기화학적 원리를 이용한 초고용량 전기화학적 캐패시터는, 전기이중층 (electrical double layer)의 원리를 이용한 전기이중층 캐패시터 (electrical double layer capacitor: EDLC)와, 유사 캐패시터 (pseudocapacitor: '산화환원 캐패시터'라고도 함)로 구분된다. 이 중에서도, 유사 캐패시터 (pseudocapacitor)는 전극 활물질로서, RuO_2, IrO_2, NiO_x, CoO_x, MnO_2 등과 같은 고가의 금속산화물을 사용하는데 반해, 전기이중층 캐패시터 (EDLC)는 뛰어난 안정성을 갖는 친환경적인 다공성 탄소 재료를 전극물질로서 이용한다. 예를 들어, 대한민국 등록특허 제1056734호에는 전기방사 기법에 의해 제조되는 섬유 상의 탄소재를 크기가 다른 분말 상의 탄소재료들과 혼합하는 방식으로 수퍼캐패시터의 전극을 제작하는 것이 개시되어 있다.

[0004] 한편, 다공성 탄소 재료는 그 직경 크기에 따라 마이크로포어 (약 2 nm 미만), 메조포어 (약 2 nm 내지 약 50 nm) 및 매크로포어 (약 50 nm 초과)의 세 가지로 분류될 수 있다. 또한, 이러한 기공 크기의 제어를 통해 다공성 탄소 재료는 촉매, 분리 시스템, 저유전 물질, 수소 저장 물질, 광결정, 전극 등을 포함하여 많은 분야에 이용될 수 있어 최근 주목을 받고 있는 물질이다.

[0005] 종래에, 다공성 구조체의 제조는 나노 입자의 코팅뿐만 아니라 최근에 주형법을 통해서도 이루어지고 있는데 [Advanced Functional Materials, 2009, 19, p1913-1099], 이러한 주형법은 계면활성제 및 고분자 나노 입자 등의 자기조립을 통해 주형을 만들고, 기공을 형성하고자 하는 물질을 미리 만든 주형에 주입하고, 그 주형을 제거하여 다공성 구조를 획득하는 방법이다. 그러나, 이러한 방법은 기공 제어의 재현성이 떨어지며 또한 비교적 오랜 시간 (수시간)의 기공형성 시간이 필요하다는 문제점들이 있다.

[0006] 본원에서는 주형인 템플레이트를 사용하지 않으면서 다공성 구형 탄소 입자의 제작 시간을 단축하였고, 뿐만 아니라 상기 다공성 구형 탄소 입자에 질소를 도핑함으로써 더욱 우수한 유사 캐패시턴스를 구현하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 이에, 본원은 질소-도핑된 다공성 구형 탄소 입자를 포함하는, 수퍼캐패시터용 전극물질 및 상기 수퍼캐패시터용 전극물질을 포함하는, 수퍼캐패시터용 전극을 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 제 1 측면은, 질소-도핑된 다공성 구형 탄소 입자를 포함하는, 수퍼캐패시터용 전극물질로서, 상기 질소-도핑된 다공성 구형 탄소 입자는, 제 1 중합체와 제 2 중합체를 포함하며 1 차 가교된 구형의 공중합체 입자를 형성하고; 상기 공중합체 입자 중 제 1 중합체 부분을 2 차 가교시키고; 상기 일부가 2 차 가교된 공중합체 입자에 질소-함유 화합물을 첨가하여 혼합물을 형성하며; 상기 혼합물을 소결시켜 상기 2 차 가교된 제 1 중합체 부분을 선택적으로 탄화시키고 상기 제 2 중합체 부분을 선택적으로 제거하는 것을 포함하는 방법에 의하여 제조되는, 질소에 의해 도핑된 다공성 구형 탄소 입자를 함유하는, 수퍼캐패시터용 전극물질을 제공한다.

[0010] 본원의 제 2 측면은, 상기 수퍼캐패시터용 전극물질을 포함하는, 수퍼캐패시터용 전극을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본원에 의하면, 다공성 구형 탄소 입자에 질소를 도핑하여 유사 캐패시턴스를 구현할 수 있고 이러한 전기화학적 특성이 우수한 질소-도핑된 다공성 구형 탄소 입자를 이용하여 수퍼캐패시턴스용 전극을 제작할 수 있다.

[0012] 특히, 본원에 따르면 기공이 연결된 계층 형태의 비표면적이 큰 구형의 질소-도핑 탄소 입자를 제작할 수 있고, 이로 인하여 고 비표면적에 의한 전기 이중층 캐패시턴스를 구현할 수 있다. 또한, 본원은 상기 입자의 다공성 구형 탄소 입자에 질소가 도핑되는 양을 제어할 수 있으며, 이를 통해 원하는 정도의 유사 캐패시턴스를 구현함

으로써, 고용량의 수퍼캐패시턴스용 전극물질인 구형의 탄소 입자를 제작할 수 있다. 아울러, 다공성 탄소 입자 제작 시 템플레이트 (template)가 필요하지 않고, 공중합체 입자에 질소-함유 화합물을 혼합하고 함께 소결함으로써, 미세기공 구조를 갖는 탄소 입자가 연결된 계층 형태의 필름 형성과 동시에 상기 탄소 입자에 질소를 도핑할 수 있기 때문에, 제작 공정 시간을 단축할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은, 본원의 일 구현예에 따른 수퍼캐패시터용 전극물질의 제작 과정을 나타내는 모식도이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 질소-도핑된 다공성 구형 탄소 입자가 연결된 계층 형태의 필름의 표면 모습을 나타내는 주사전자현미경 (SEM) 사진이다.

도 3a는, 본원의 일 실시예에 따라 질소-도핑된 다공성 구형 탄소 입자가 연결된 계층 형태의 필름의 N 1s 신호 및 디컨벌루션 (deconvolution) 결과를 나타내는 그래프이다.

도 3b는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 질소-도핑된 다공성 구형 탄소 입자가 연결된 계층 형태의 필름의 N 1s 신호 및 디컨벌루션 (deconvolution) 결과를 나타내는 그래프이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 질소-도핑된 다공성 구형 탄소 입자의 순환 전압전류법 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 질소-도핑된 다공성 구형 탄소 입자가 연결된 계층 형태의 필름의 정전류 (Galvanostatic charge/discharge) 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0018] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0019] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0020] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0022] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0023] 본원의 제 1 측면은, 질소-도핑된 다공성 구형 탄소 입자를 포함하는, 수퍼캐패시터용 전극물질로서, 상기 질소-도핑된 다공성 구형 탄소 입자는, 제 1 중합체와 제 2 중합체를 포함하며 1 차 가교된 구형의 공중합체 입자를 형성하고; 상기 공중합체 입자 중 제 1 중합체 부분을 2 차 가교시키고; 상기 일부가 2 차 가교된 공중합체 입

자에 질소-함유 화합물을 첨가하여 혼합물을 형성하며; 상기 혼합물을 소결시켜 상기 2 차 가교된 제 1 중합체 부분을 선택적으로 탄화시키고 상기 제 2 중합체 부분을 선택적으로 제거하는 것을 포함하는 방법에 의하여 제조되는 질소에 의해 도핑된 다공성 구형 탄소 입자를 함유하는, 수퍼캐패시터용 전극물질을 제공한다.

[0024] 도 1은, 본원의 일 구현예에 따른 수퍼캐패시터용 전극물질의 제작 과정을 나타내는 모식도이다.

[0025] 도 1에 나타난 바와 같이, 수퍼캐패시터용 전극물질인, 질소에 의해 도핑된 다공성 구형 탄소 입자의 제조 방법은, 우선 제 1 중합체와 제 2 중합체를 혼합하고 중합 반응시켜 구형의 공중합체 입자를 형성할 수 있다. 상기 구형의 공중합체 입자는, 중합 시 1 차 가교가 함께 일어나 형성된 것이다. 이렇게 형성된 1 차 가교된 수형의 공중합체 입자는 상기 제 1 중합체 부분을 선택적으로 2 차 가교시킨 후, 세척 및 건조시킨다. 이어서, 상기 건조된 공중합체 입자를 질소-함유 화합물과 혼합하여 소결시키면 질소가 도핑된, 미세기공을 가진 구형의 탄소 입자가 연결된 계층형 형태의 필름을 수득할 수 있다. 상기 필름은 고 비표면적으로 인해, 전기이중층 캐패시터로 적용될 수 있다. 상기와 같이, 탄소 입자에 질소를 도핑하면 유사 캐패시턴스를 구현할 수 있고, 이를 통해 전극물질의 캐패시턴스를 향상시킬 수 있다. 본원에 의하면 고 비표면적의 미세기공 구조를 가진 탄소 입자가 연결된 계층형 형태의 필름에 질소를 도핑하여 전기이중층에 의한 전하저장뿐만 아니라 유사 캐패시턴스에 의한 전하저장을 가능하게 하여 새로운 수퍼캐패시터용 전극물질을 제조할 수 있다.

[0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 중합체는 방향족 단량체의 중합에 의하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 방향족 단량체는, 스타이렌, 벤즈아마이드, 부틸렌테레프탈레이트, 에틸렌테레프탈레이트, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 중합체는 비방향족 단량체의 중합에 의하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

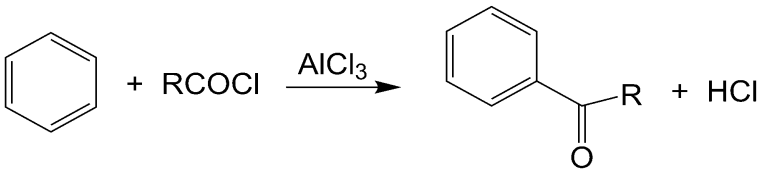
[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비방향족 단량체는, 메틸메타크릴레이트, 아크릴레이트, 아크릴아마이드, 아크릴로나이트릴, 할로겐화 비닐, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 구형의 공중합체 입자를 형성하는 것은, 상기 제 1 중합체를 형성하는 단량체와 상기 제2 중합체를 형성하는 단량체의 혼합물을 에멀젼 중합 반응시켜 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 에멀젼 중합 반응이란 단량체, 물, 개시제, 에멀젼화제 (유화제)가 있는 중합계에서 중합시키는 것으로서, 수용성 개시제 (예를 들어, H_2O_2, $K_2S_2O_8$ 등)를 사용하고 수상에서 중합이 진행된다. 즉, 물속에 존재하는 에멀젼화제의 미셀 (micelle)속에서 중합이 진행된다. 이러한 에멀젼 중합에서는 에멀젼화제의 농도 즉, 분산되어 있는 미셀 입자수를 변화시켜 분자량과 반응속도를 조절할 수 있다.

[0031] 상기 1 차 가교는 디비닐벤젠에 의해 수행될 수 있다. 상기 디비닐벤젠 외에도 디비닐기를 갖는 화학종은 상기 디비닐벤젠을 대신하여 제한 없이 사용될 수 있고, 예를 들어, 디비닐벤젠, 디비닐톨루엔, 디비닐비페닐, 디비닐나프탈렌 등에 의해 상기 1 차 가교가 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 에멀젼 중합 반응 시 단량체들과 함께 디비닐기를 갖는 화학종을 혼합하면 중합과 함께 1 차 가교도 진행된다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 공중합체 입자 중 제 1 중합체 부분을 2 차 가교시키는 것은, 상기 공중합체 입자에 함유된 상기 제 1 중합체 부분을 프리델크래프트-아실화 반응시켜 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 프리델크래프트-아실화 반응은 촉매의 존재 하에 방향족 화합물과 할로겐화 아실을 반응시켜서 방향족 화합물의 아실화를 유도하는 반응이다. 예를 들어, 벤젠과 할로겐화 아실 (RCOCl)을 할로겐화 알루미늄 (예를 들어, $AlCl_3$) 또는 염화안티모니 (Ⅴ), 염화철 (Ⅲ), 염화주석 (Ⅳ) 등의 금속할로겐화물 촉매 존재 하에서 반응시키면 벤젠 고리에 아실기 (RCO-)가 결합된 화합물이 생성된다 (하기 반응식 참조).

[0033] **[반응식]**



[0034]

[0035] 본원에 따르면, 상기 공중합체 입자 중 제 1 중합체 부분에 대하여 상기 프리델크래프트-아실화 반응이 수행되어 2 차 가교 결합이 진행되는 것일 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소-함유 화합물의 첨가량이 약 5 중량부 내지 약 50 중량부일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 질소-함유 화합물의 첨가량은, 예를 들어, 상기 일부가 2 차 가교된 공중합체 입자 약 1 중량부에 대하여, 약 5 중량부 내지 약 50 중량부, 약 5 중량부 내지 약 40 중량부, 약 5 중량부 내지 약 30 중량부, 약 5 중량부 내지 약 20 중량부, 약 5 중량부 내지 약 10 중량부, 약 10 중량부 내지 약 50 중량부, 약 20 중량부 내지 약 50 중량부, 약 30 중량부 내지 약 50 중량부, 약 40 중량부 내지 약 50 중량부, 또는 약 45 중량부 내지 약 50 중량부일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소-함유 화합물은, 아민류, 이민류, 나이트릴류, 피롤류, 디아졸류, 트리아졸류, 피리딘류, 디아진류, 트리아진류, 및 이들의 유도체들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 질소-함유 화합물은 질소가 포함되는 화합물이면 제한 없이 사용할 수 있으나, 예를 들면, 아민, 디아민, 트리아민, 폴리아민, 메틸아민, 에틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 아닐린, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 피리딘, 피리디아진, 피리미딘, 피라진, 멜라민, 퀴놀린, 페난트롤린, 퓨린, 피롤리딘, 에틸렌이민, 아세토나이트릴, 아크릴로나이트릴, 벤조나이트릴, 우레아, 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0038] 본원에 따르면, 상기 2 차 가교된 공중합체 및 상기 질소-함유 화합물 (예를 들어, 멜라민)의 혼합물을 소결함으로써, 선택적인 탄화 및 선택적인 제거와 동시에 탄소 격자에 질소를 도핑하여, 질소가 도핑된 미세기공을 가진 구형의 탄소입자를 형성할 수 있다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 소결은 약 700℃ 내지 약 900℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 소결은, 약 700℃ 내지 약 900℃, 약 700℃ 내지 약 850℃, 약 700℃ 내지 약 800℃, 약 700℃ 내지 약 750℃, 약 750℃ 내지 약 900℃, 약 800℃ 내지 약 900℃, 약 850℃ 내지 약 900℃, 또는 약 750℃ 내지 약 850℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 입자의 질소 도핑률이 약 15% 이하일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 입자의 질소 도핑률은, 예를 들어, 약 15% 이하, 약 10% 이하, 약 5% 이하, 또는 약 1% 이하일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0041] 상기 질소에 의해 도핑된 다공성 구형 탄소 입자 내의 기공들은 서로 연결되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소에 의해 도핑된 다공성 구형 탄소 입자 내의 기공 크기는 약 10 nm 이하일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 기공 크기는, 약 0.1 nm 내지 약 10 nm, 약 0.1 nm 내지 약 5 nm, 약 0.1 nm 내지 약 1 nm, 약 0.1 nm 내지 약 0.5 nm, 약 0.5 nm 내지 약 10 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 5 nm 내지 약 10 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 5 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소에 의해 도핑된 다공성 구형 탄소 입자의 크기는 약 200 nm 내지 약 1 ㎛일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 입자의 크기는, 약 200 nm 내지 약 1 ㎛, 약 200 nm 내지 약 900 nm, 약 200 nm 내지 약 800 nm, 약 200 nm 내지 약 700 nm, 약 200 nm 내지 약 600 nm, 약 200 nm 내지 약 500 nm, 약 200 nm 내지 약 400 nm, 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 300 nm 내지 약 1 ㎛, 약 400 nm 내지 약 1 ㎛, 약 500 nm 내지 약 1 ㎛, 약 600 nm 내지 약 1 ㎛, 약 700 nm 내지 약 1 ㎛, 약 800 nm 내지 약 1 ㎛, 또는 약 900 nm 내지 약 1 ㎛일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0044] 본원에 의하면, 다공성 구형 탄소 입자에 질소를 도핑하여 유사 캐패시턴스를 구현할 수 있고 이를 통해 전기화학적 특성이 우수한 다공성 구형 탄소 입자를 제작할 수 있다. 본원은 공중합체 입자에 질소-함유 화합물을 혼합하고 함께 소결함으로써, 미세기공 구조를 갖는 탄소 입자가 연결된 계층 형태의 필름 형성과 동시에 상기 탄

소 입자에 질소를 도핑할 수 있다.

[0045] 특히, 본원에 따르면 기공이 연결된 계층 형태의 비표면적이 큰 구형의 질소-도핑 탄소 입자를 제작할 수 있고, 상기 질소-도핑 탄소 입자의 다공성 구형 탄소 입자에 질소가 도핑되는 양을 제어할 수 있으며, 고 비표면적에 의한 전기 이중층 캐패시턴스 뿐만 아니라, 질소 도핑양을 제어를 통해 원하는 정도의 유사 캐패시턴스를 가진 구형의 탄소 입자를 제작할 수 있다.

[0046] 본원에 따른 질소에 의해 도핑된 다공성 구형 탄소 입자는 수퍼캐패시터 (supercapacitor)용 전극 소재, 리튬 이온 전지 또는 고분자 전해질을 사용하는 리튬 고분자 전지의 양극 소재 등으로 널리 사용될 수 있다.

[0047] 본원의 제 2 측면은, 상기 수퍼캐패시터용 전극물질을 포함하는, 수퍼캐패시터용 전극을 제공한다.

[0048] 본원의 제 2 측면은 상기 제 1 측면에 따른 수퍼캐패시터용 전극물질을 포함하는, 수퍼캐패시터용 전극에 관한 것으로서, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0049] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0050] **[실시예]**

[0051] **실시예 1: 질소-도핑된 다공성 구형 탄소 입자의 제조 1**

[0052] **PS-PMMA 공중합체 입자의 제조**

[0053] 공중합체를 형성하기 위하여, 스타이렌 1.995 g과 메틸메타크릴레이트 0.105 g을 플라스크에 주입하였고, 온도를 증가시키면서 상기 플라스크에 질소를 주입하였다. 상기 플라스크의 내부 온도가 70℃가 되었을 때, 과황산칼륨 (potassium persulfate) 0.12 g을 녹여 만든 수용액 10 mL를 상기 플라스크에 주입하였다. 과황산칼륨 수용액을 주입하고 3 시간 후, 플라스크에 디비닐벤젠 (divinylbenzene) 0.9 g을 주입하여 중합 반응시키고 (이 때 중합 과정에서 상기 디비닐벤젠에 의해 1차 가교가 함께 진행됨), 그로부터 24 시간이 경과한 후에 폴리스타이렌 (PS)-폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA) 공중합체 입자를 분리하였다.

[0054] **선택적인 2 차 가교**

[0055] 상기 수득된 PS-PMMA 공중합체 입자에 포함된 폴리스타이렌 부분만 선택적으로 2 차 가교시키기 위하여 프리델 크래프트-아실화 반응을 이용하였다. 클로로포름 30 mL 에 염화알루미늄 1.80 g을 첨가한 용액을 준비하였다. 클로로포름과 염화알루미늄을 포함하는 용액에 상기 공중합체 0.3 g을 투여하고 16 시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후, 용액을 원심분리기로 정제하였고, 에탄올을 이용하여 세척하였다. 세척된 공중합체 입자를 에탄올에 분산시키고 건조시킴으로써 2 차 가교된 PS-PMMA 공중합체 입자를 획득하였다.

[0056] **선택적인 탄화 및 선택적인 제거**

[0057] 상기 2 차 가교된 PS-PMMA 공중합체 입자에 있어서 선택적으로 2 차 가교된 폴리스타이렌 부분만을 선택적으로 탄화시키고 폴리메틸메타크릴레이트 입자만을 선택적으로 제거하기 위하여 소결을 이용하였다. 소결시키기 전 2 차 가교된 PS-PMMA 공중합체 입자와 멜라민을 1:5의 질량비로 각각 섞어 질소 도핑을 위한 혼합물을 준비하였다. 준비된 멜라민과 PS-PMMA 공중합체의 혼합물을 소결로에 넣은 뒤 아르곤을 주입하여 고온 900℃에서 가열하였다. 이 후 소결이 완료된 물질을 상온에서 식혀 원하는 필름 (질소-도핑된 미세기공 구조를 가진 탄소 입자가 연결된 계층 형태의 필름)을 수득하였다.

[0058] 상기 수득된 필름을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2에 나타난 바와 같이, 미세기공이 연결된 계층 형태의 필름은 균일한 크기를 가진 다공성 구형의 입자를 포함하고 있음을 알 수 있었다.

[0059] **실시예 2: 질소-도핑된 다공성 구형 탄소 입자의 제조 2**

[0060] 상기 실시예 1과 2 차 가교 단계까지 동일하게 수행하고, 소결시키기 전 2 차 가교된 PS-PMMA 공중합체 입자와 멜라민을 1:50의 질량비로 각각 섞어 질소 도핑을 위한 혼합물을 준비하였다. 준비된 멜라민과 PS-PMMA 공중합체의 혼합물을 소결로에 넣은 뒤 아르곤을 주입하여 고온 900℃에서 가열하였다. 이 후 소결이 완료된 물질을 상온에서 식혀 원하는 필름 (질소-도핑된 미세기공 구조를 가진 탄소 입자가 연결된 계층 형태의 필름)을 수득하였다.

[0061] **비교예 1: 다공성 구형 탄소 입자의 제조**

[0062] 상기 실시예 1과 2 차 가교 단계까지 동일하게 수행하고, 멜라민과의 혼합과정 없이 상기 2 차 가교된 PS-PMMA 공중합체 입자를 소결로에 넣은 뒤 아르곤을 주입하여 고온 900℃에서 가열하였다. 이 후 소결이 완료된 물질을 상온에서 식혀 다공성 구형 탄소 입자를 포함하는 필름을 수득하였다.

[0063] **실험예 1: 입자의 질소-도핑 확인**

[0064] 실시예 1 및 실시예 2에서 수득된 필름에서 질소-도핑된 다공성 구형 탄소 입자가 실제 질소-도핑이 되었는지 확인하기 위해 Thermo Fisher Scientific사의 ESCALAB 250 XPS system을 사용하여 광전자분광법 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) 실험을 수행하였다. 그 결과는 도 3a및 도 3b에 나타내었다.

[0065] 도 3a및 도 3b에 나타난 바와 같이, 피리딘-유사, 피롤-유사, 그래파이트-N, 및 산화된 질소 결합의, 4 가지 질소-탄소 결합이 관찰되어, 탄소 입자에 질소-도핑이 이루어졌음을 알 수 있었다.

[0066] **실험예 2: 실시예 및 비교예 필름의 질소 도핑양 확인**

[0067] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 수득된 필름의 질소 함량을 확인하기 위하여 상기 실험예 1과 동일한 기기의 광전자분광법 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)을 사용하여 서베이 스펙트럼을 측정하였다. 상기 스펙트럼 결과치를 하기 표 1에 나타내었다.

[0068] **[표 1]**

[0069]

입자	질소 도핑양 (%, Atomic percent)
비교예 1	0
실시예 1	6.52
실시예 2	10.35

[0070] 표 1에 나타난 바와 같이, 비교예 1의 필름은 질소 도핑이 관찰되지 않지만, 실시예 1 및 실시예 2의 질소-도핑된 다공성 구형 탄소 입자가 연결된 계층 형태의 필름은 각각 6.52%, 10.35%의 질소 도핑양을 보유하고 있음을 알 수 있다. 또한, 2 차 가교된 PS-PMMA 공중합체 입자와 혼합된 질소-함유 화합물 (예를 들어, 멜라민)의 사용양을 조절하여 탄소 입자의 질소-도핑양을 제어할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0071] **실험예 3: 질소-도핑된 다공성 구형 탄소 입자의 화학적 조성 확인**

[0072] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 수득된 필름의 화학적 조성을 확인하기 위하여 상기 실험예 1과 동일한 기기를 사용하여 광전자분광법 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) 실험을 수행하였다. 조성 비교 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0073] [표 2]

화학물질	비율 (%)		
	비교예 1	실시예 1	실시예 2
알루미늄	2.89	1.37	7.18
탄소	89.73	85.06	64.01
산소	7.39	7.05	17.26
질소	0	6.52	10.35

[0074]

[0075] 표 2에 나타난 바와 같이, 비교예 1의 필름은 90% 가까이 탄소로 이루어진 입자인 것으로 확인되었고, 실시예 1 및 실시예 2의 질소-도핑된 다공성 구형 탄소 입자가 연결된 계층 형태의 필름은 질소가 도핑되어 각각 다른 탄소와 산소 비율을 보임을 알 수 있었다.

[0076] **실험예 4: 순환 전압전류법**

[0077] 상기 실시예에 따른 질소-도핑된 미세기공 구조를 가진 탄소 입자가 연결된 계층 형태의 필름이 수퍼캐패시터용 전극물질로서 적합한지 확인하기 위해, Potentiostat/Galvanostat (AMETEK PAR사, VersaSTAT3)를 사용하여 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 수득된 필름의 순환 전압전류법 (cyclic voltammetry) 실험을 수행하였다. 그 결과를 하기 도 4에 나타내었다.

[0078] 도 4에 나타난 바와 같이, 종래에 개발된 비교예 1의 다공성 구형 탄소 입자를 포함하는 필름보다 본 실시예에 따른 질소-도핑된 미세기공 구조를 가진 탄소 입자가 연결된 계층 형태의 필름이 전기화학적 활성이 우수함을 알 수 있다. 특히, 1 M 황산 전해질 조건에서 동일한 주사율 (scan rate)에서 질소가 더 많이 도핑될수록 큰 영역을 나타내었고 (실시예 2의 필름), 이는 정전용량이 증가했다는 것을 의미하므로 수퍼캐패시터용 전극물질로 적합하다는 것을 의미한다.

[0079] **실험예 5: 정전류 실험**

[0080] 상기 실시예에 따른 질소-도핑된 미세기공 구조를 가진 탄소 입자가 연결된 계층 형태의 필름이 수퍼캐패시터용 전극물질로서 적합한지 확인하기 위해, Potentiostat/Galvanostat (AMETEK PAR사, VersaSTAT3)를 사용하여 실시예 2 및 비교예 1에서 수득된 필름의 정전류 (Galvanostatic charge/discharge) 실험을 수행하였다. 그 결과를 하기 도 5에 나타내었다.

[0081] 도 5에 나타난 바와 같이, 실험예 4와 동일한 전해질에서 정전류 실험을 통해 1 A/g 조건에서 질소가 도핑되지 않은 미세기공 구조를 가진 탄소 입자를 포함하는 필름은 11F/g의 정전용량을 보인 반면 (비교예 1의 필름), 2차 가교된 PS-PMMA 공중합체 입자: 멜라민을 1:50 비율로 혼합하고 소결시켜 수득된 필름은 148 F/g의 캐패시턴스를 보여 정전용량의 급격한 증가를 확인시켜주었다 (실시예 2의 필름). 이러한 실험 결과를 통해 질소가 도핑된 미세기공 구조를 가진 탄소 입자가 연결된 계층형 형태의 필름이 수퍼캐패시터용 전극재료로서 적용 가능하다는 결과를 도출할 수 있었다.

[0082] 따라서, 본원에 의하면, 다공성 구형 탄소 입자에 질소를 도핑하여 유사 캐패시턴스를 구현할 수 있고 다공성 구형 탄소 입자에 질소가 도핑되는 양을 제어할 수 있으며, 이를 통해 원하는 정도의 유사 캐패시턴스를 가진 구형의 탄소 입자를 제작할 수 있을 뿐만 아니라, 이러한 전기화학적 특성이 우수한 다공성 구형 탄소 입자를 이용하여 캐패시턴스용 전극을 제조할 수 있다. 아울러, 본원에 따른 질소-도핑된 다공성 구형 탄소 입자는 리튬 이온 전지 또는 고분자 전해질을 사용하는 리튬 고분자 전지의 양극 소재로도 사용될 수 있다.

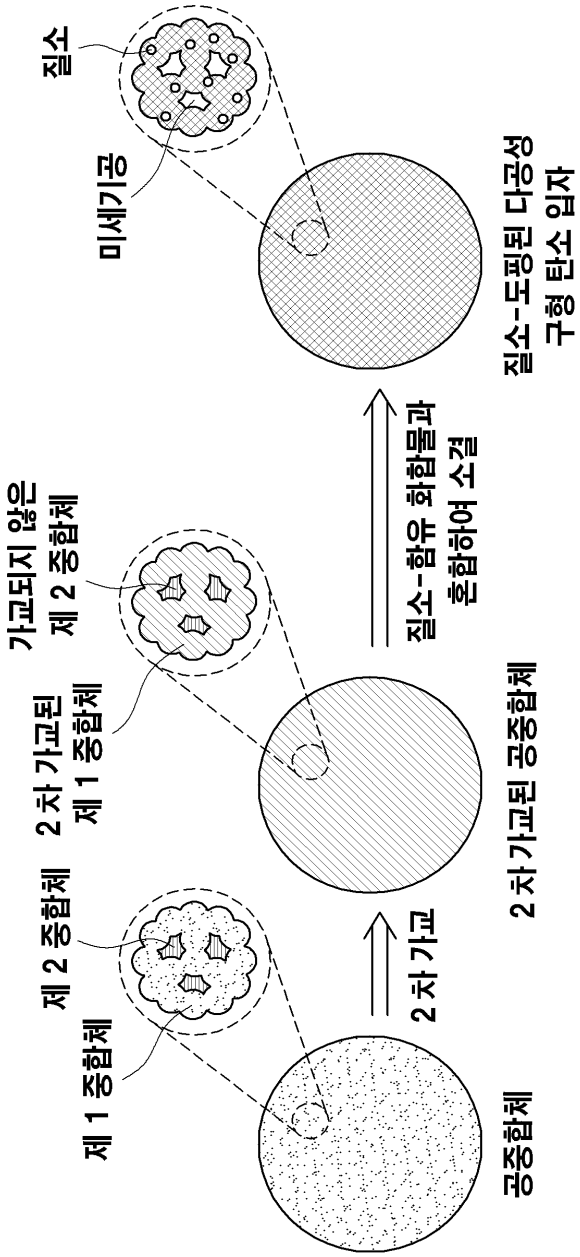
[0083] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만

한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

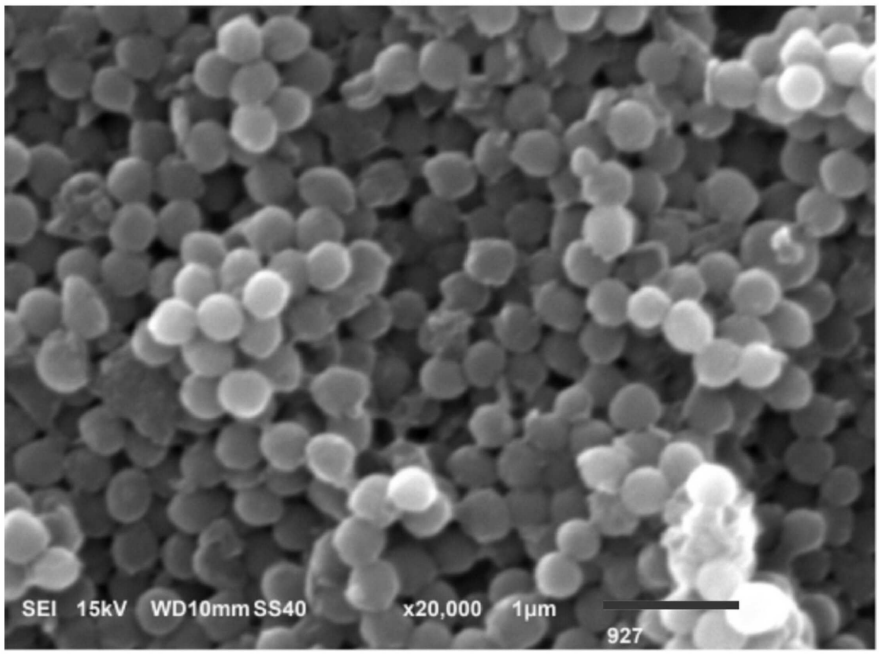
[0084] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

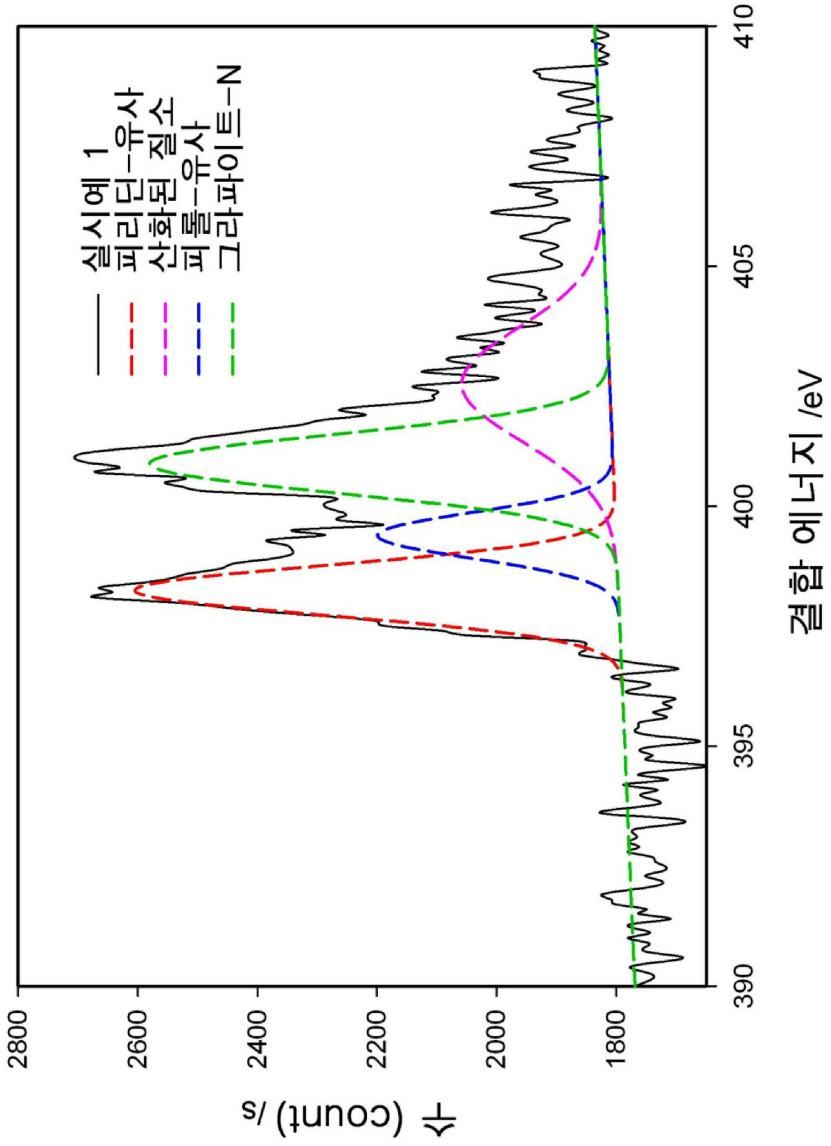
도면1



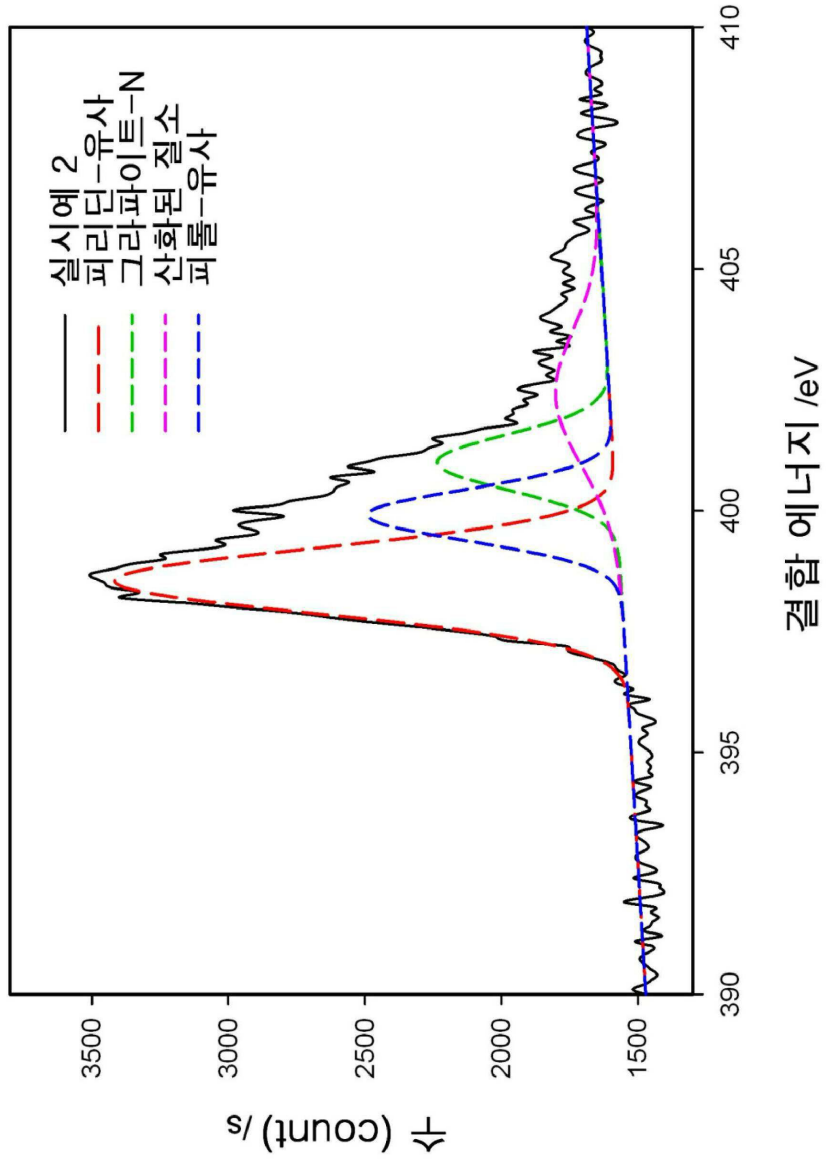
도면2



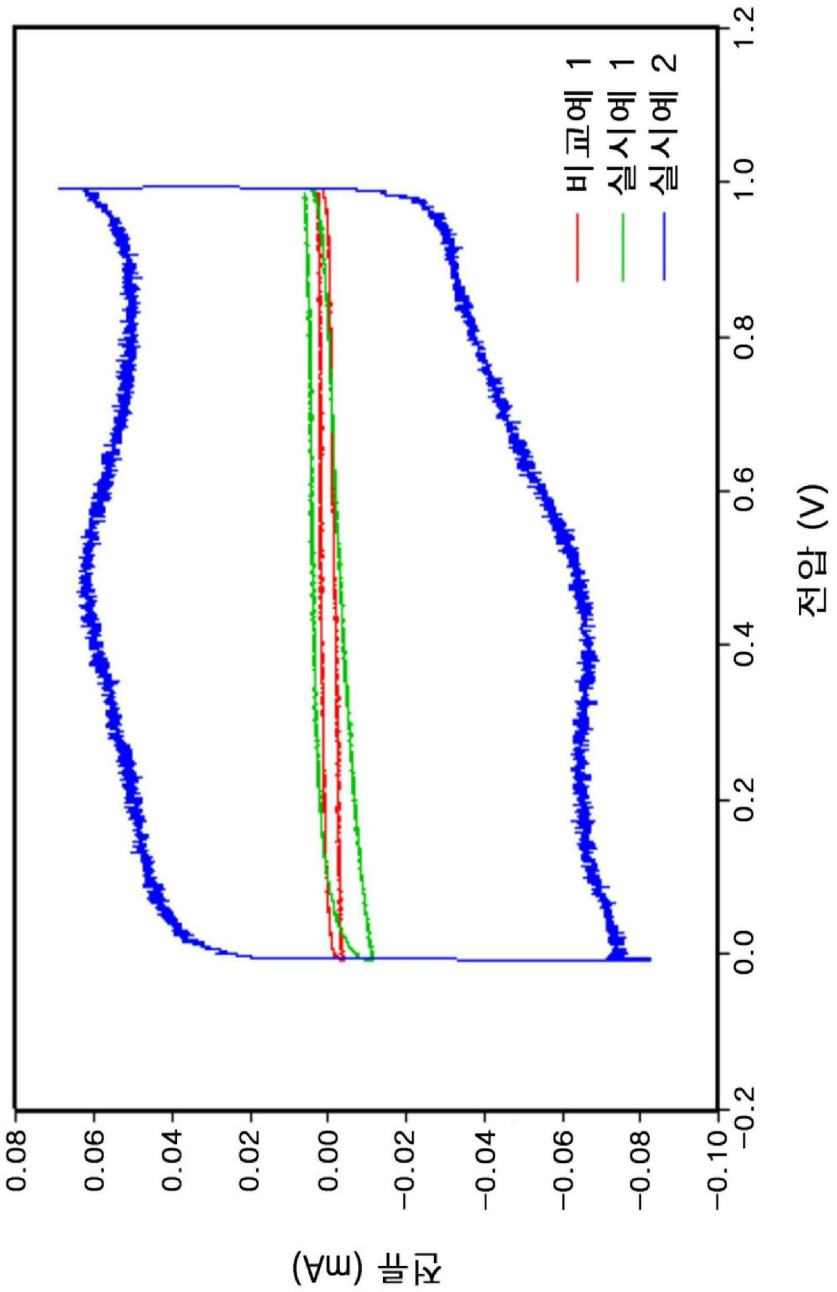
도면3a


실시예 1
피리딘-유사
산화된 질소
피롤-유사
그라파이트-N
수 (count) /s
2800
2600
2400
2200
2000
1800
390
395
400
405
410
결합 에너지 /eV

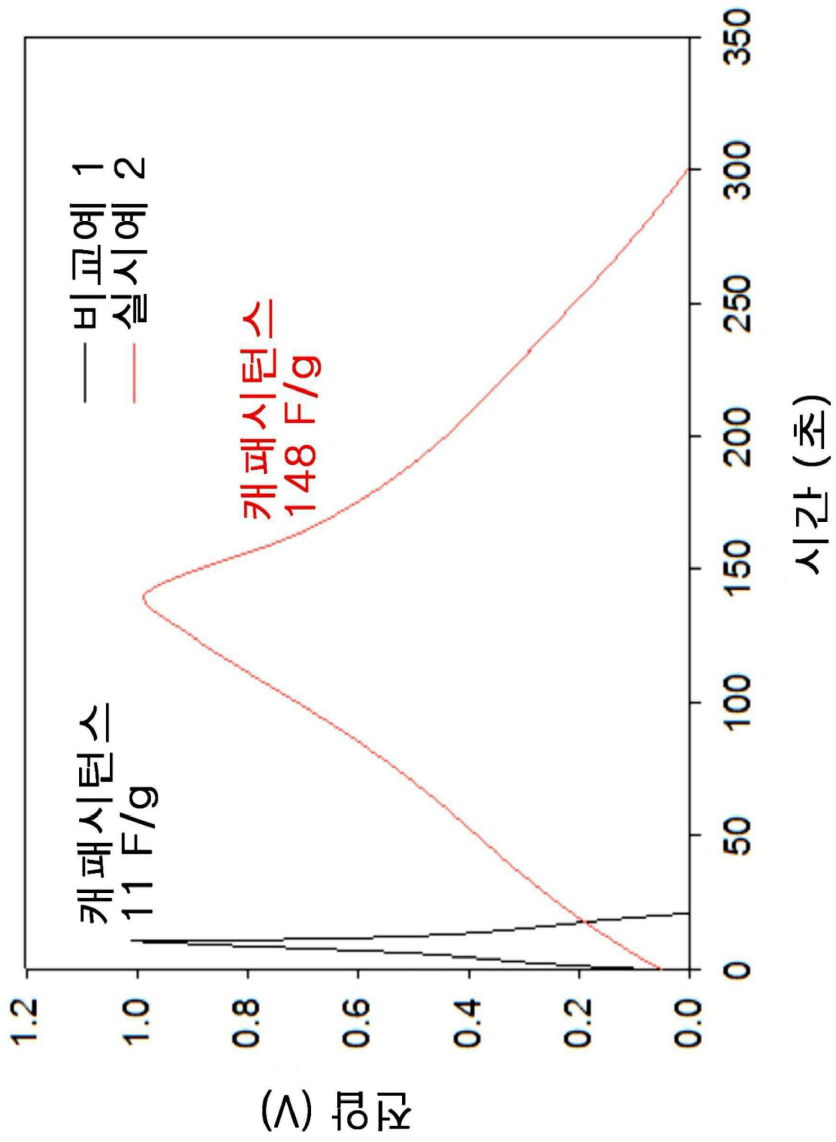
도면3b


실시예 2
피리딘-유사
그라파이트-N
산화된 질소
피롤-유사
3500
3000
2500
2000
1500
수 (count) /s
390
395
400
405
410
결합 에너지 /eV

도면4


비교예 1
실시예 1
실시예 2
전압 (V)
전류 (mA)
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
−0.2
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
−0.02
−0.04
−0.06
−0.08
−0.10

도면5


비교예 1
실시예 2
캐패시턴스
11 F/g
캐패시턴스
148 F/g
전압 (V)
시간 (초)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
0
50
100
150
200
250
300
350