



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0112922
(43) 공개일자 2012년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) H01B 1/04 (2006.01)
H01G 9/058 (2006.01) H01G 9/155 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0030519
(22) 출원일자 2011년04월04일
심사청구일자 2011년04월04일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이영석
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 503동 1101호
(전민동, 엑스포아파트)
정민정
대전광역시 유성구 유성대로821번길 24-10, 305호
(장대동, 마당빌라)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이동희

전체 청구항 수 : 총 17 항

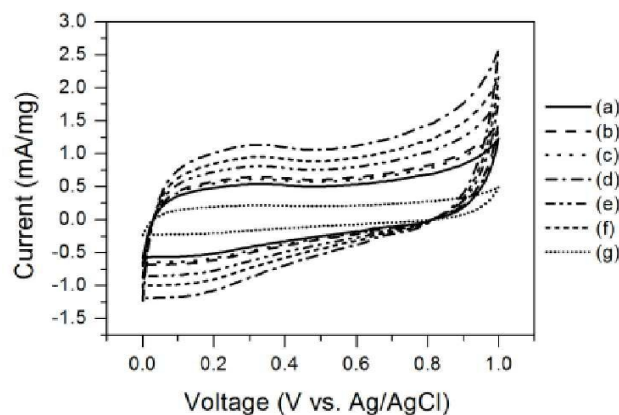
(54) 발명의 명칭 고용량, 고출력 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료 및 그 제조방법

(57) 요약

고용량, 고출력 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료 및 그 제조방법이 개시된다.

본 발명에 의한 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료의 제조방법은 질소가 포함된 화합물 또는 불소가 포함된 화합물 중에서 선택된 어느 하나의 화합물에 용매를 가하여 질소가 포함된 화합물 용액 또는 불소가 포함된 화합물 용액을 제조하고, 여기에 다공성 탄소재료를 가하는 제1단계; 및 상기 제1단계를 통하여 얻어진 혼합물에 질소가 포함된 화합물 또는 불소가 포함된 화합물 중에서 상기 제1단계에서 선택되지 않은 다른 화합물을 가하여 반응시킴으로써, 다공성 탄소재료에 질소와 불소를 도입시킴과 동시에 다공성 탄소재료의 기공특성을 변화시키는 제2단계;를 포함하여 이루어진다.

대표도 - 도5



(72) 발명자

정의경

대전광역시 유성구 문화원로 119, 시티빌 914호 (봉명동)

임재원

대전광역시 중구 선화로 43, 성심주택 102호 (용두동)

이상익

대전광역시 서구 둔산북로 175, 햇님아파트 3동 404호 (둔산동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KI002177

부처명 지식경제부

연구사업명 지식경제기술혁신사업 [전자정보디바이스 산업원천기술개발사업(반도체)]

연구과제명 유비쿼터스 전원용 Pouch/Radial 형 리튬이온커패시터

주관기관 한국전지연구조합

연구기간 2009.03.01 ~ 2014.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

질소가 포함된 화합물 또는 불소가 포함된 화합물 중에서 선택된 어느 하나의 화합물에 용매를 가하여 질소가 포함된 화합물 용액 또는 불소가 포함된 화합물 용액을 제조하고, 여기에 다공성 탄소재료를 가하는 제1단계; 및

상기 제1단계를 통하여 얻어진 혼합물에 질소가 포함된 화합물 또는 불소가 포함된 화합물 중에서 상기 제1단계에서 선택되지 않은 다른 화합물을 가하여 반응시킴으로써, 다공성 탄소재료에 질소와 불소를 도입시킴과 동시에 다공성 탄소재료의 기공특성을 변화시키는 제2단계;를 포함하여 이루어지는 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1단계의 질소가 포함된 화합물은 암모니아수($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 질산(HNO_3), 질산나트륨(NaNO_3), 질산칼륨(KNO_3), 질산암모늄(NH_4NO_3), 질산칼슘($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), 질산바륨($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1단계의 불소가 포함된 화합물은 불산(HF), 불화나트륨(NaF), 규불화마그네슘($\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 불화칼륨(KF), 불화붕산(HBF_4) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1단계의 용매는 증류수인 것을 특징으로 하는 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 다공성 탄소재료와 질소가 포함된 화합물, 불소가 포함된 화합물 및 용매의 혼합비는 무게비로 1 : 50 내지 1,000인 것을 특징으로 하는 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 질소가 포함된 화합물 및 불소가 포함된 화합물의 혼합용액에서 질소가 포함된 화합물과 불소가 포함된 화합물의 비율은 부피비로 10 : 1 내지 1인 것을 특징으로 하는 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 질소가 포함된 화합물 및 불소가 포함된 화합물의 혼합용액에서 질소가 포함된 화합물 및 불소가 포함된 화합물과 용매의 비율은 부피비로 1 : 2 내지 20인 것을 특징으로 하는 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 반응은 10 내지 50℃의 온도범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 반응은 5 내지 100 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 반응은 다공성 탄소재료에 도입된 질소와 탄소의 비율(N/C)이 0.5 내지 3.0%의 범위에 있도록 이루어지는 것을 특징으로 하는 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 반응은 다공성 탄소재료에 도입된 불소와 탄소의 비율(F/C)이 0.5 내지 2.0%의 범위에 있도록 이루어지는 것을 특징으로 하는 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

제2단계 이후에 다공성 탄소재료를 세척 및 건조시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료의 제조방법.

청구항 13

질소가 포함된 화합물 용액과 불소가 포함된 화합물 용액의 혼합액과 다공성 탄소재료를 반응시키는 단계;를 포함하여 이루어지는 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료의 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중에서 선택된 어느 한 항에 의한 방법에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료.

청구항 15

전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료에 있어서,

상기 다공성 탄소재료는 질소와 불소를 동시에 함유하는 것을 특징으로 하는 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 다공성 탄소재료에 함유된 질소와 탄소의 비율(N/C)은 0.5 내지 3.0%인 것을 특징으로 하는 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 다공성 탄소재료에 함유된 불소와 탄소의 비율(F/C)은 0.5 내지 2.0%인 것을 특징으로 하는 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료.

명 세 서**기술 분야**

[0001] 본 발명은 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 다공성 탄소재료 표면에 질소와 불소를 도입시킴과 동시에 다공성 탄소재료의 기공특성을 변화시켜 고용량의 정전용량과 고출력 특성을 갖도록 하는 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전기이중층 커패시터(Electric double layer capacitor, EDLC)란 전극과 전해질의 계면에 형성되는 전기이중층에 전하를 저장하는 장치로, 화학적인 반응을 수반으로 작동되는 배터리보다 충전 속도, 충·방전 효율, 반복사용 효율 등이 우수한 특성을 가진다. 상기 특성으로 인해 전기 자동차 및 전자제품의 메모리 백업 등의 전원으로써 EDLC를 이용하려는 수요가 늘고 있는 추세이다. 그러나 EDLC는 단위 부피당 에너지밀도가 낮기 때문에 대용량 전원이 필요한 부분에서는 활용에 한계가 있다. 그러므로 EDLC의 활용범위를 넓히기 위해서는 전극 물질의 효과적인 개선을 통하여 EDLC 용량과 출력 특성을 증대시켜야 할 필요성이 있다.

[0003] EDLC의 전극 재료로 주로 사용하는 물질중의 하나로 다공성 탄소재료가 있다. 다공성 탄소재료는 비표면적이 높고 전기전도도가 크며 화학적으로 안정한 물질이다. EDLC 전극용 다공성 탄소재료에서 가장 중요한 점은 비표면적의 크기와 평균 기공 크기라고 할 수 있다. 기 발표된 다수의 연구결과에 의하면 다공성 탄소재료의 비표면적이 일정수준 이상이 되면 EDLC 용량 향상에 영향을 미치지 못하고, 일정비율 이상의 mesopore가 있어야 EDLC 용량이 증가한다고 알려져 있다. 그러나 다공성 탄소재료의 고 비표면적을 유지하기 위해서는 기공 특성이 micropore에 한정된다. 그러므로 다공성 탄소재료의 비표면적 제어는 한계가 있기 때문에, EDLC 용량 및 출력 성능 향상을 위해서는 다공성 탄소재료의 기공 특성 향상과 표면개질을 통한 다공성 분극 특성의 향상에 대한 연구가 동시에 이루어져야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 본 발명은 상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 다공성 탄소재료에 질소와 불소를 도입시킴과 동시에 기공 특성을 향상시키는 반응이 이루어지도록 하여 고용량 및 고출력 특성을 갖는 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료 및 그 제조방법을 제공하는 데에 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0005] 상술한 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료 및 그 제조방법을 제공하는 데, 본 발명에 따른 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료의 제조방법은,
- [0006] (1) 질소가 포함된 화합물 또는 불소가 포함된 화합물 중에서 선택된 어느 하나의 화합물에 용매를 가하여 질소가 포함된 화합물 용액 또는 불소가 포함된 화합물 용액을 제조하고, 여기에 다공성 탄소재료를 가하는 제1단계; 및
- [0007] (2) 상기 제1단계를 통하여 얻어진 혼합물에 질소가 포함된 화합물 또는 불소가 포함된 화합물 중에서 상기 제1단계에서 선택되지 않은 다른 화합물을 가하여 반응시킴으로써, 다공성 탄소재료에 질소와 불소를 도입시킴과 동시에 다공성 탄소재료의 기공특성을 변화시키는 제2단계;를 포함하여 이루어진다.
- [0008] 또한 본 발명은 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료를 제공하는데, 본 발명에 의한 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료는 질소와 불소를 동시에 함유하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0009] 상술한 바와 같은 본 발명에 의한 경우 다공성 탄소재료에 질소와 불소가 도입되는 동시에 기공특성이 향상됨에 의하여 다공성 탄소재료의 전기활성 특성과 분극 특성이 개선되어 전기이중층 커패시터의 전극활물질로 이용되었을 때 비정전용량 및 방출 특성이 향상되는 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0010] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 다공성 탄소재료의 XPS 분석결과이며, (a)는 비교예 1, (b)는 비교예 2, (c)는 비교예 3, (d)는 비교예 4, (e)는 실시예 1, (f)는 실시예 2, (g)는 실시예 3을 나타낸다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 다공성 탄소재료의 질소 흡착 등온선이며, (a)는 비교예 1, (b)는 비교예 2, (c)는 비교예 3, (d)는 비교예 4, (e)는 실시예 1, (f)는 실시예 2, (g)는 실시예 3을 나타낸다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 다공성 탄소재료의 메조기공에서의 기공 분포도(BJH)이며, (a)는 비교예 1, (b)는 비교예 2, (c)는 비교예 3, (d)는 비교예 4, (e)는 실시예 1, (f)는 실시예 2, (g)는 실시예 3을 나타낸다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 다공성 탄소재료의 마이크로기공에서의 기공 분포도(H-K)이며, (a)는 비교예 1, (b)는 비교예 2, (c)는 비교예 3, (d)는 비교예 4, (e)는 실시예 1, (f)는 실시예 2, (g)는 실시예 3을 나타낸다.
- 도 5는 전압주입속도 2 mV/s에서 측정된 순환전압전류곡선이며, (a)는 비교예 1, (b)는 비교예 2, (c)는 비교예 3, (d)는 비교예 4, (e)는 실시예 1, (f)는 실시예 2, (g)는 실시예 3을 나타낸다.
- 도 6은 전압주입속도 10 mV/s에서 측정된 순환전압전류곡선이며, (a)는 비교예 1, (b)는 비교예 2, (c)는 비교예 3, (d)는 비교예 4, (e)는 실시예 1, (f)는 실시예 2, (g)는 실시예 3을 나타낸다.
- 도 7은 전압주입속도 50 mV/s에서 측정된 순환전압전류곡선이며, (a)는 비교예 1, (b)는 비교예 2, (c)는 비교

예 3, (d)는 비교예 4, (e)는 실시예 1, (f)는 실시예 2, (g)는 실시예 3을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0012] 먼저 본 발명은 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료의 제조방법을 제공하는데, 본 발명의 일례에 의한 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료의 제조방법은,
- [0013] (1) 질소가 포함된 화합물 또는 불소가 포함된 화합물 중에서 선택된 어느 하나의 화합물에 용매를 가하여 질소가 포함된 화합물 용액 또는 불소가 포함된 화합물 용액을 제조하고, 여기에 다공성 탄소재료를 가하는 제1단계; 및
- [0014] (2) 상기 제1단계를 통하여 얻어진 혼합물에 질소가 포함된 화합물 또는 불소가 포함된 화합물 중에서 상기 제1단계에서 선택되지 않은 다른 화합물을 가하여 반응시킴으로써, 다공성 탄소재료에 질소와 불소를 도입시킴과 동시에 다공성 탄소재료의 기공특성을 변화시키는 제2단계;를 포함하여 이루어진다.
- [0015] 상기 질소가 포함된 화합물은 질소를 포함하고 있는 화합물이라면 어느 것을 사용하여도 무방하다. 이의 구체적인 예를 들어보면 암모니아수($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 질산(HNO_3), 질산나트륨(NaNO_3), 질산칼륨(KNO_3), 질산암모늄(NH_4NO_3), 질산칼슘($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), 질산바륨($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0016] 또한 상기 불소가 포함된 화합물은 불소를 포함하고 있는 화합물이라면 어느 것을 사용하여도 무방하며, 이의 구체적인 예를 들어보면 불산(HF), 불화나트륨(NaF), 규불화마그네슘($\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 불화칼륨(KF), 불화붕산(HBF_4) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0017] 상기 용매는 상기 질소가 포함된 화합물 및 불소가 포함된 화합물을 용해 또는 희석시키는 것이라면 어느 것을 사용하여도 무방하나 공정의 예측 및 제어 등을 고려할 때 증류수를 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [0018] 상기 다공성 탄소재료는 다공성 특성이 있는 탄소재료라면 어느 것을 사용하여도 무방하다. 이를 조금 더 설명하면 다공성 탄소재료는 익히 알려진 다공성 탄소재료 또는 통상의 탄소재료에 물리적, 화학적 활성화 공정 등을 거치게 하여 다공성 특성이 부여된 다공성 탄소재료를 사용할 수 있다. 다공성 탄소재료의 형상 또한 제한이 없으며, 분말상, 섬유상 등 어느 형상이든 사용이 가능하다. 즉, 통상의 다공성 탄소재료는 물론 폐놀계, 석유계, 석탄계, 셀룰로오스계, 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile)계 등의 전구체로부터 제조된 탄소재료 등도 적용이 가능하다.
- [0019] 상기 제2단계의 질소가 포함된 화합물 및 불소가 포함된 화합물의 혼합용액에서 질소가 포함된 화합물과 불소가 포함된 화합물의 비율은 부피비로 1 내지 10 : 1인 것이 바람직하다. 탄소재료에 질소가 도입되는 반응은 탄소재료에 붙어있는 산소를 질소가 떼어내고 반응하는 것에 의하는데, 불소가 함께 주입되면 탄소재료에 불소 이온이 반응하면서 탄소재료에 질소가 반응할 수 있는 사이트를 더 제공하게 되어 탄소재료의 표면에 불소와 더불어 질소가 보다 효율적으로 도입되게 된다. 질소가 포함된 화합물의 비율이 상한치를 초과하는 경우, 즉 불소가 적게 주입되는 경우에는 상기과 같은 불소 도입에 따른 효과를 기대할 수 없어 바람직하지 않으며, 질소가 포함된 화합물의 비율이 하한치 미만인 경우, 즉 불소가 많이 주입되는 경우에는 질소와 탄소의 반응보다 불소와 탄소의 반응이 우선적으로 일어나기 때문에 다공성 탄소재료에 적절한 수준의 질소를 도입할 수 없어 이 또한 바람직하지 않다.
- [0020] 또한 상기 제2단계의 질소가 포함된 화합물 및 불소가 포함된 화합물의 혼합용액에서 질소가 포함된 화합물 및 불소가 포함된 화합물과 용매의 비율은 부피비로 1 : 2 내지 20인 것이 바람직하다. 용매의 비율이 상한치를 초과하는 경우에는 반응 용액의 농도가 낮아져 반응속도가 느리게 되어 바람직하지 않으며, 용매의 비율이 하한치 미만인 경우에는 반응 용액의 농도가 높아 반응이 격렬하게 일어나 과도한 개질이 일어나게 되어 바람직하지 않다.
- [0021] 본 발명에 있어서, 다공성 탄소재료와 전체 반응 용액 즉, 질소가 포함된 화합물, 불소가 포함된 화합물 및 용매의 비율은 무게비로 1 : 50 내지 1,000의 범위인 것이 바람직하다. 혼합비율이 상기 하한치 미만일 경우에는 탄소재료의 큰 부피로 인하여 반응 용액에 다공성 탄소재료를 충분히 담지할 수 없을 우려가 있으며, 혼합비율이 상기 상한치를 초과하는 경우에는 상한치와 별다른 차이점이 없어 실익이 없다.
- [0022] 상기 제2단계의 반응은 10 내지 50℃의 온도범위에서 수행되는 것이 바람직한데, 온도가 하한치 미만일 경우에

는 반응속도가 늦어 반응이 원활하게 일어나지 않을 우려가 있으며, 온도가 상한치를 초과하는 경우에는 과반응이 일어나 적정 수준의 질소 및 불소를 도입하기 어려울 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0023] 또한 상기 제2단계의 반응은 5 내지 100 시간 동안 수행되는 것이 바람직한데, 반응시간이 하한치 미만일 경우에는 반응시간이 짧아 적정 수준의 질소 및 불소의 도입이 어려울 우려가 있으며, 반응시간이 상한치를 초과하는 경우에는 과반응이 일어나 적정 수준의 질소 및 불소를 도입하기 어려울 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0024] 상기 제2단계에서 이루어지는 반응이 완료된 다공성 탄소재료에는 질소와 불소가 도입되며, 반응이 최종적으로 완료된 상태의 다공성 탄소재료에서의 질소와 탄소의 비율(N/C)은 0.5 내지 3.0%의 범위에 있는 것이 바람직하다. 반응이 완료된 다공성 탄소재료의 질소와 탄소의 비율(N/C)이 하한치 미만일 경우에는 전기이중층 커패시터용으로 사용함에 있어 전도성 향상에 영향을 주지 못할 우려가 있어 바람직하지 않고, 질소와 탄소의 비율(N/C)이 상한치를 초과하는 경우에는 전기이중층 커패시터용으로 사용함에 있어 탄소 비율이 감소하여 탄소재료 자체의 전도성이 감소할 우려가 있어 바람직하지 않다. 또한 반응이 최종적으로 완료된 상태의 다공성 탄소재료에서의 불소와 탄소의 비율(F/C)은 0.5 내지 2.0%의 범위에 있는 것이 바람직하다. 반응이 완료된 다공성 탄소재료의 불소와 탄소의 비율(F/C)이 하한치 미만일 경우에는 전기이중층 커패시터용으로 사용함에 있어 분극 특성 향상에 영향을 주지 못할 우려가 있으며, 불소와 탄소의 비율(F/C)이 상한치를 초과하는 경우에는 전기이중층 커패시터용으로 사용함에 있어 탄소비율이 감소하여 탄소재료 자체의 전도성이 감소할 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0025] 또한 본 발명은 상기 제2단계 이후에 다공성 탄소재료를 세척 및 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0026] 또한 본 발명은 상기의 방법에 의하여 제조되는 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료를 제공한다.

[0027] 즉, 본 발명의 일례에 의한 전기이중층 커패시터용 다공성 탄소재료는 질소와 불소를 동시에 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0028] 이때, 상기 다공성 탄소재료에 함유된 질소와 탄소의 비율(N/C)은 0.5 내지 3.0%인 것이 바람직하고, 상기 다공성 탄소재료에 함유된 불소와 탄소의 비율(F/C)은 0.5 내지 2.0%인 것이 바람직하다.

[0029] 이하 실시예 및 시험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0030] 실시예 : 질소와 불소가 동시에 도입된 다공성 탄소재료의 제조

[0031] 암모니아수($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 26 vol%) 100ml를 증류수 400ml에 희석하였다. 여기에 다공성 탄소재료로서 페놀계 활성탄소 1g을 혼합하고, 상기 혼합액에 불산(HF , 50 vol%)의 양을 달리하여 첨가한 후 48 시간 동안 상온에서 교반하면서 반응시켰다. 최종적으로 감압여과법을 이용하여 활성탄소를 증류수로 세척한 후 120 °C에서 24시간동안 건조시켜 질소와 불소가 동시에 도입된 다공성 탄소재료를 제조하였다. 불산 10ml를 첨가한 것을 실시예 1, 5ml를 첨가한 것을 실시예 2, 20ml를 첨가한 것을 실시예 3으로 하였다.

[0032] 비교예

[0033] 비교예 1

[0034] 상기 실시예와 달리 암모니아수 및 불산과 반응시키지 않은 페놀계 활성탄소를 비교예 1로 선정하였다.

[0035] 비교예 2

[0036] 상기 실시예에서 불산 처리과정만을 제외하고는 동일한 과정을 거쳐 제조한 활성탄소를 비교예 2로 선정하였다.

[0037] 비교예 3

[0038] 상기 실시예에서 암모니아수 처리과정만을 제외하고는 동일한 과정을 거쳐 제조한 활성탄소를 비교예 3으로 선정하였다.

[0039] 비교예 4

[0040] 상기 실시예와 달리 암모니아수 및 불산 처리를 동시에 하지 않고 각각 처리하여 제조한 활성탄소를 비교예 4로

선정하였다.

[0041] 즉, 암모니아수($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 26 vol%) 100ml를 증류수 400ml에 희석하였다. 여기에 페놀계 활성탄소 1g을 혼합하고, 상온에서 48시간 동안 교반하면서 반응시킨 후에 감압여과법을 이용하여 증류수로 세척한 후 120 °C에서 24 시간동안 건조시켰다.

[0042] 상기 건조된 활성탄소를 불산(HF, 50 vol%) 10ml와 혼합하여 상온에서 반응시킨 후에 감압여과법을 이용하여 증류수로 세척한 후 120 °C에서 24시간동안 건조시켰다.

[0043] XPS 분석

[0044] 상기 실시예 및 비교예의 과정을 거쳐 제조한 활성탄소(다공성 탄소재료)에 대한 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석을 수행하였다. 이때, 탄소(C) 1s 영역, 질소(N) 1s 영역, 산소(O) 1s 영역, 불소(F) 1s 영역의 적분값의 비율로부터 C·N·O·F의 표면 원소비율을 하기 표 1 및 도 1에 나타내었다.

표 1

구 분	Elemental content (At %)			
	C1s	O1s	F1s	N1s
비교예1	92.5	7.5	-	-
비교예2	91.5	6.8	-	1.6
비교예3	91.1	8.5	0.4	-
비교예4	91.5	6.7	0.5	1.4
실시예1	89.0	8.8	0.6	1.6
실시예2	88.1	9.9	0.4	1.6
실시예3	91.7	5.7	0.8	1.8

[0045]

[0046] 상기 표 1 및 도 1에서 확인할 수 있는 바와 같이 미처리된 활성탄소(비교예 1)에서는 탄소(C1s)와 산소(O1s)의 피크만이 각각 약 293.5 eV와 539.4 eV에서 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 암모니아수로만 처리된 비교예 2에서는 약 403.6 eV에서 질소(N1s) 피크가, 불산으로만 처리된 비교예 3에서는 약 692.3 eV에서 불소(F1s) 피크가 추가로 존재하였다. 비교예 4와 실시예 1~3에서는 탄소, 산소, 질소, 불소 피크가 모두 존재하는데 이것으로 보아 다공성 탄소재료의 표면에 질소와 불소 관능기가 도입되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 사용하는 반응 용액인 암모니아수와 불산의 비율에 따라 도입되는 관능기의 양을 조절할 수 있는 것도 확인할 수 있었다.

[0047] 기공특성 분석

[0048] 상기 실시예 및 비교예의 과정을 거쳐 제조한 활성탄소(다공성 탄소재료)에 대한 비표면적 및 기공특성을 77K 질소흡착법을 이용하여 평가하였고, 그 결과를 표 2 및 도 2 내지 도 4에 나타내었다. 도 2는 질소 흡착 등온선을 나타낸 것이고, 도 3은 메조기공에서의 기공 분포도(BJH), 도 4는 마이크로기공에서의 기공 분포도(H-K)를 나타낸 것이다.

표 2

구 분	BET-specific surface area (m^2/g)	Total pore volume (cc/g)	t-plot Micropore volume (cc/g)	Average Pore Diameter (nm)
비교예1	1924	0.87	0.51	1.78
비교예2	2403	1.05	0.99	1.74
비교예3	2331	1.01	0.94	1.74
비교예4	848	0.40	0.27	1.89
실시예1	2263	1.33	0.70	2.35
실시예2	2036	0.94	0.74	2.13
실시예3	2338	1.27	0.97	1.81

[0049]

[0050]

상기 표 2 및 도 2 내지 도 4에 도시된 바와 같이 암모니아수와 불산을 동시에 처리한 본 발명의 실시예의 경우, 비교예 1에 비하여 적절한 표면 식각 반응에 의하여 비표면적이 증가하는 동시에 총 기공 부피와 메조 기공이 증가하며, 이에 따라 평균기공 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한 암모니아수나 불산을 단독으로 사용하여 표면처리된 비교예 2, 3과는 다르게 메조 기공이 증가하는 특성을 나타내며, 메조 기공의 발달로 인하여 전기이중층 전극재료로 이용하였을 때 좋은 전기화학적 특성을 보일 것으로 기대된다. 특히 비교예 4의 결과에서 질소와 불소를 두 단계로 나누어 도입하였을 경우, 과반응으로 인하여 비표면적과 기공부피가 크게 감소함을 확인할 수 있었다.

[0051]

전극제조 및 평가

[0052]

상기 실시예 및 비교예에 의한 활성탄소(다공성 탄소재료), 도전재로서 전도성 카본블랙, 바인더로서 폴리비닐리덴 플루라이드(PVDF; polyvinylidene fluoride)를 8 : 1 : 1의 질량비로 균일하게 혼합한 후, 니켈 판에 두께 150 μm 로 코팅하였다. 코팅 후 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 동안 건조한 후, $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 의 크기로 절단하여 전극을 제조하였다.

[0053]

상기와 같이 제조된 전극을 작동전극으로 하고, 기준전극으로 $\text{Ag}|\text{AgCl}$, 상대전극으로 Pt 와이어, 전해질로 1 몰 농도의 황산(H_2SO_4) 용액을 이용해 3전극 셀을 구성하였다.

[0054]

상기와 같이 제조된 3 전극 셀에 대하여 전기화학 측정 장비를 이용하여, 순환전압전류법을 이용하여 0 ~ 1 V 구간에서 2, 10, 50 mV/s의 전압을 가하여 순환전압전류곡선을 얻었다.

[0055]

얻어진 순환전압전류곡선으로부터 단위질량당 정전용량(F/g)을 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 3, 도 5 내지 7에 나타내었다. 도 5는 전압주입속도 2 mV/s에서 측정된 순환전압전류곡선, 도 6은 전압주입속도 10 mV/s에서 측정된 순환전압전류곡선, 도 7은 전압주입속도 50 mV/s에서 측정된 순환전압전류곡선을 나타낸다.

표 3

구 분	전압주입 속도에 따른 비 정전용량 (F/g)		
	2 mV/s	10 mV/s	50 mV/s
비교예1	375	241	145
비교예2	393	278	159
비교예3	385	261	153
비교예4	193	127	82
실시예1	498	425	241
실시예2	438	378	207
실시예3	475	395	192

[0056]

[0057]

상기 표 3 및 도 5 내지 도 7에서 확인할 수 있듯이 본 발명의 실시예에 의한 활성탄소(다공성 탄소재료)는 미처리된 활성탄소(비교예 1)와 비교하여 최대 약 76%, 최소 약 28%의 높은 비정전용량의 증가를 보였다.

[0058]

또한 암모니아수나 불산을 단독으로 사용하여 표면처리된 비교예 2, 3과 비교하였을 때에는 최대 약 63%, 최소 약 26%의 높은 비정전용량의 증가를 보였다.

[0059]

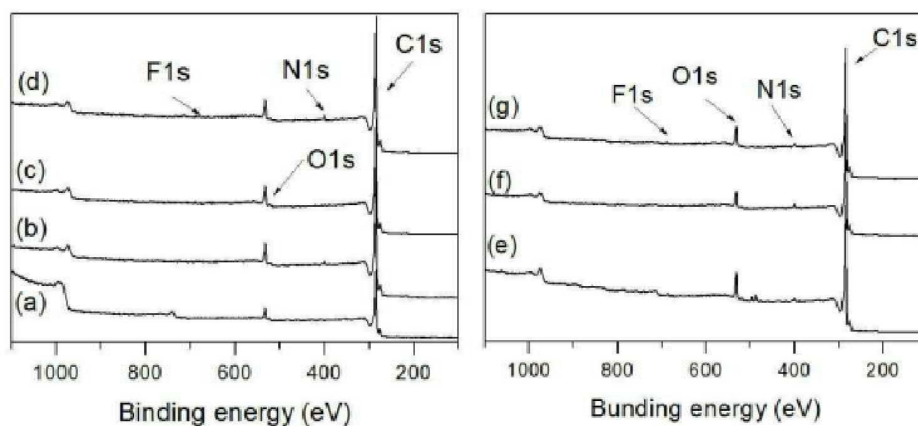
상기의 결과로부터 본 발명에 의한 경우, 다공성 탄소재료에 질소와 불소가 도입되는 동시에 기공특성이 향상됨에 의하여 다공성 탄소재료의 전기활성 특성과 분극 특성이 개선되어 전기이중층 커패시터의 전극활물질로 이용되었을 때 비정전용량 및 방출 특성이 향상되는 효과를 가짐을 확인할 수 있었다.

[0060]

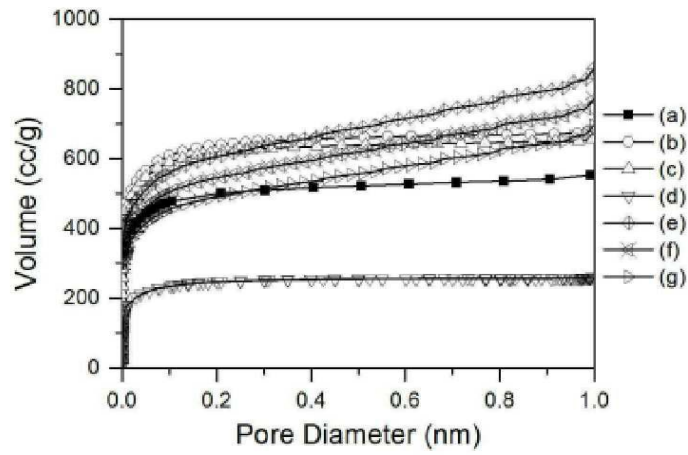
본 발명은 상기한 실시예와 첨부한 도면을 참조하여 설명되었지만, 본 발명의 개념 및 범위 내에서 상이한 실시예를 구성할 수도 있다. 따라서 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위 및 이와 균등한 것들에 의해 정해지며, 본 명세서에 기재된 특정 실시예에 의해 한정되지는 않는다.

도면

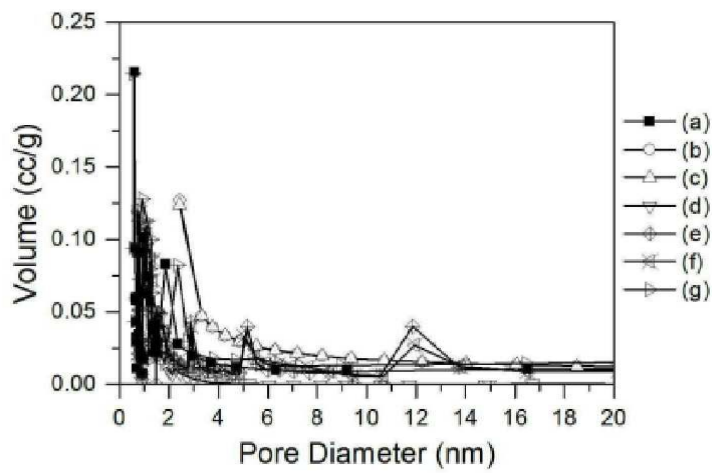
도면1



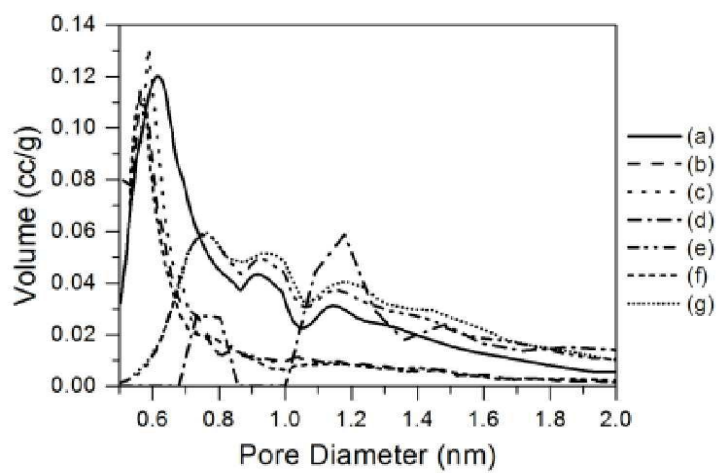
도면2



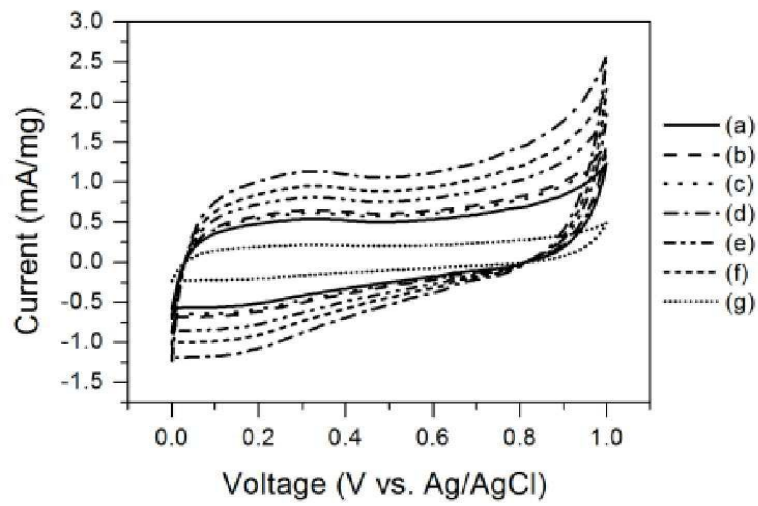
도면3



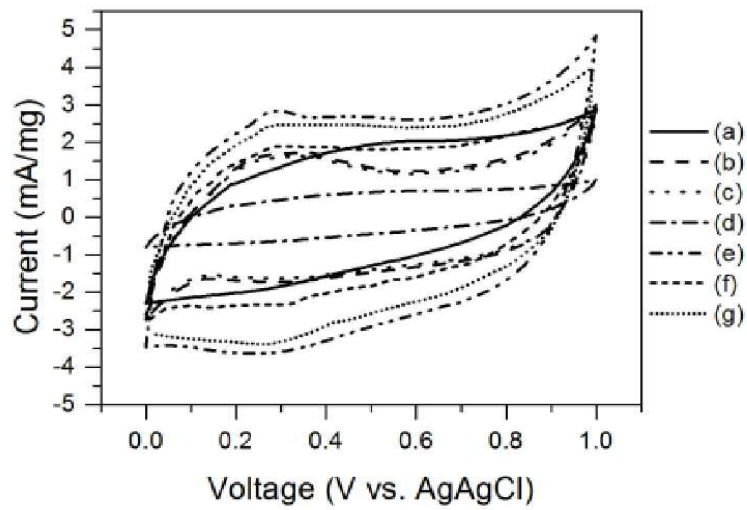
도면4



도면5



도면6



도면7

