(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0142475
(43) 공개일자 2020년12월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/32 (2013.01) *H01G 11/26* (2013.01)
H01G 13/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/32 (2013.01)
H01G 11/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0071452
(22) 출원일자 2020년06월12일
심사청구일자 2020년06월12일
(30) 우선권주장
1020190069508 2019년06월12일 대한민국(KR)

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
김지원
서울특별시 종로구 평창30길 71-11
김건호
전라북도 전주시 덕진구 진버들6길 7-5
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

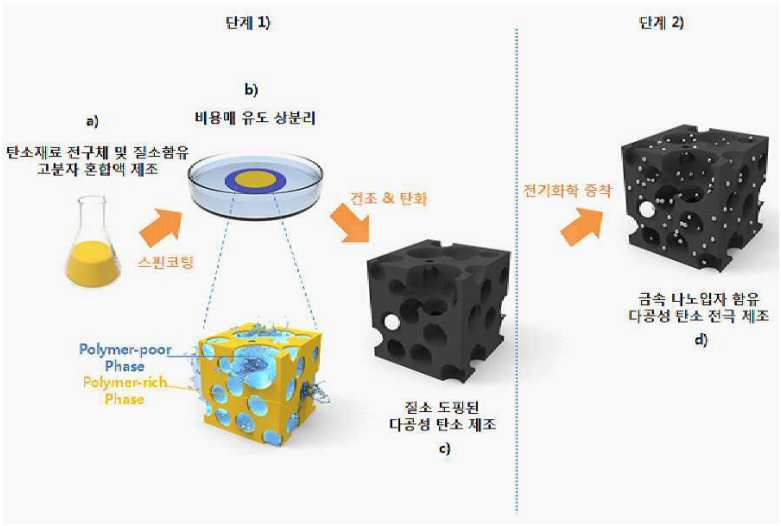
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극 및 이를 포함하는 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극, 상기 전극을 포함하는 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극은 a) 탄소체 전구물질 및 질소함유 화합물을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; b) 상기 제조된 혼합용액에 비용매를 추가하여 상분리하는 단계; c) 상기 상분리된 혼합용액을 건조 및 탄화하여 질소 도핑된 다공성 탄소체를 얻는 단계; 및 d) 상기 질소 도핑된 다공성 탄소체에 무기 나노입자를 형성하는 단계; 로부터 제조될 수 있으며, 상기 무기 나노입자는 금속 나노입자 또는 금속 수산화물 나노입자일 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01G 13/00 (2013.01)
(72) 발명자
김명준
서울특별시 노원구 한글비석로 151
김동준
인천광역시 미추홀구 아암대로29번길 16
박지현
인천광역시 연수구 원인재로 81
이석희
서울특별시 마포구 큰우물로 28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2020110213
과제번호	2019R1A2C4069922
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	[통합이지바로]독립적인 다중 자극 반응성 나노복합소재의 개발 및 응용(2/3)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 탄소체 전구물질 및 질소함유 화합물을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계;

b) 상기 제조된 혼합용액에 비용매를 추가하여 상분리하는 단계;

c) 상기 상분리된 혼합용액을 건조 및 탄화하여 질소 도핑된 다공성 탄소체를 얻는 단계; 및

d) 상기 질소 도핑된 다공성 탄소체에 무기 나노입자를 형성하는 단계;

를 포함하며,

상기 무기 나노입자는 금속 나노입자 또는 금속 수산화물 나노입자인 것인

무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 d) 단계에서 상기 무기 나노입자는 전기화학 증착을 이용하여 질소 도핑된 다공성 탄소체에 형성되는 것인 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소체 전구물질은 질소 함유 고분자인 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 질소 함유 고분자는 폴리아믹산인 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 질소함유 화합물은 탄소:질소의 원자 비가 1:1 내지 1:5인 탄화수소계 화합물인 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 b) 단계에서 상분리된 혼합용액은 고분자-풍부 상 (Polymer-rich Phase)이 연속상을 형성하는 다공질 고분자 구조를 가지는 것인 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 무기 나노입자는 니켈 (Ni), 코발트 (Co), 철 (Fe), 수산화니켈 ($Ni(OH)_2$), 수산화코발트 ($Co(OH)_2$) 및 수산화철 ($Fe(OH)_3$)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합인 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극의 제조방법.

청구항 8

질소 도핑된 다공성 탄소체; 및

상기 다공성 탄소체에 도포된 무기 나노입자를 포함하며,

상기 무기 나노입자는 금속 나노입자 또는 금속 수산화물 나노입자인 것인 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 다공성 탄소체는 2 내지 10㎛의 평균 기공크기를 가지는 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극은 다공성 탄소체 100 중량부에 대하여, 무기 나노입자 1 내지 25 중량부를 포함하는 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극.

청구항 11

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극을 포함하는 슈퍼커패시터.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극, 상기 전극을 포함하는 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 고출력을 요구하는 하이브리드 자동차 및 전기 소자들은 효율적인 에너지 저장 시스템으로서 슈퍼커패시터를 점차 채용하고 있다. 슈퍼커패시터는 고용량뿐만 아니라 높은 전력 밀도 및 장시간의 수명을 제공할 수 있다.

[0003] 슈퍼커패시터의 성능은 전극 및 전해질에 의하여 결정되며, 특히 축전용량 등 주요성능은 전극물질에 의하여 대부분 결정된다. 이러한 전극물질로는 다공성 탄소가 주로 사용되고 있다. 다공성의 탄소는 높은 전기전도도 및 넓은 표면적을 가지므로 이온의 물리적 흡착과 탈착으로 용량을 발현하는 슈퍼커패시터용 전극 물질로써 널리 사용되고 있다.

[0004] 그러나, 다공성 탄소 기반 슈퍼커패시터는 전기 이중층의 표면 상에서 충/방전이 수행되는 특수한 저장 메카니즘으로 인해 상대적으로 제한된 에너지 밀도를 가지며, 이에 따라 Li 이온 배터리, NiMH 배터리 및 NiZn 배터리와 같은 기존의 배터리를 대체하지 못하고 있다.

[0005] 최근에는 높은 에너지 밀도의 구현이 가능한 수산화니켈($Ni(OH)_2$)을 이용한 슈퍼커패시터가 연구되고 있다. 적층 나노 구조의 수산화니켈은 격자 사이의 층간 간격이 넓어서, 이온을 저장할 수 있는 지점이 많은 장점이 있다. 그러나, 수산화니켈은 전도도가 낮기 때문에, 고전류 밀도와 같은 조건에서 전하 포획(charge trap)이 자주 일어나는 단점이 있다.

[0006] 이에 따라, 높은 에너지 밀도 및 전기화학적 성능을 나타내는 전극물질의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) KR 10-1537953 B1 (2015.07.14)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 고에너지 밀도 및 고전력 밀도와 함께 우수한 안정성을 갖는 슈퍼커패시터용 전극 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은

[0010] a) 탄소체 전구물질 및 질소함유 화합물을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계;

[0011] b) 상기 제조된 혼합용액에 비용매를 추가하여 상분리하는 단계;

[0012] c) 상기 상분리된 혼합용액을 건조 및 탄화하여 질소 도핑된 다공성 탄소체를 얻는 단계; 및

[0013] d) 상기 질소 도핑된 다공성 탄소체에 무기 나노입자를 형성하는 단계;

[0014] 를 포함하며, 상기 무기 나노입자는 금속 나노입자 또는 금속 수산화물 나노입자인 것인 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극의 제조방법을 제공한다.

[0015] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 d) 단계에서 상기 무기 나노입자는 전기화학 증착을 이용하여 질소 도핑된 다공성 탄소체에 형성되는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 탄소체 전구물질은 질소 함유 고분자일 수 있다.

[0017] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 질소 함유 고분자는 폴리아믹산일 수 있다.

[0018] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 질소함유 화합물은 탄소:질소의 원자 비가 1:1 내지 1:5인 탄화수소계 화합물일 수 있다.

[0019] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 b) 단계에서 상분리된 혼합용액은 고분자-풍부 상 (Polymer-rich Phase)이 연속상을 형성하는 다공질 고분자 구조를 가지는 것일 수 있다.

[0020] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 무기 나노입자는 니켈 (Ni), 코발트 (Co), 철 (Fe), 수산화니켈 ($Ni(OH)_2$), 수산화코발트 ($Co(OH)_2$) 및 수산화철 ($Fe(OH)_3$)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있다.

[0021] 본 발명은 또한 질소 도핑된 다공성 탄소체; 및

[0022] 상기 다공성 탄소체에 도포된 무기 나노입자를 포함하며,

[0023] 상기 무기 나노입자는 금속 나노입자 또는 금속 수산화물 나노입자인 것인 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극을 제공한다.

[0024] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 다공성 탄소체는 2 내지 10㎛의 평균 기공크기를 가질 수 있다.

[0025] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극은 다공성 탄소체 100 중량부에 대하여, 무기 나노입자 1 내지 25 중량부를 포함할 수 있다.

[0026] 본 발명은 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극을 포함하는 슈퍼커패시터를 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 제조방법에 따른 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극은 우수한 전기화학적 특성 및 산화/환원 가역성을 나타낼 수 있을 뿐만 아니라, 높은 용량을 나타낼 수 있는 장점이 있다.

[0028] 본 발명에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 명세서에서 기재된 효과 및 그 내재적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급된다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명에 따른 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극의 제조과정을 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명에 따른 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극 표면의 주사전자현미경 이미지를 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극의 주사전자현미경 이미지를 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극에 대한 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석결과를 나타낸 도면이다.

도 5 내지 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극의 스캔 속도 에 따른 순환전압전류 (CV) 곡선을 나타낸 도면이다.

도 11 내지 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극을 포함하는 슈퍼커패시터의 스캔 속도에 따른 순환전압전류 곡선을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 명세서에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0031] 또한, 본 명세서에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0032] 또한, 본 명세서에서 특별한 언급 없이 사용된 단위는 중량을 기준으로 하며, 일 예로 % 또는 비의 단위는 중량% 또는 중량비를 의미하고, 중량%는 달리 정의되지 않는 한 전체 조성물 중 어느 하나의 성분이 조성물 내에서 차지하는 중량%를 의미한다.

[0033] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.

[0034] 본 명세서의 용어, '포함한다'는 '구비한다', '함유한다', '가진다' 또는 '특징으로 한다' 등의 표현과 등가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.

[0035] 또한, 본 명세서의 용어, '실질적으로'는 특정된 요소, 재료 또는 공정과 함께 열거되어 있지 않은 다른 요소, 재료 또는 공정이 발명의 적어도 하나의 기본적이고 신규한 기술적 사상에 허용할 수 없을 만큼의 현저한 영향을 미치지 않는 양 또는 정도로 존재할 수 있는 것을 의미한다.

[0036] 본 발명은 a) 탄소체 전구물질 및 질소함유 화합물을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; b) 상기 제조된 혼합용액에 비용매를 추가하여 상분리하는 단계; c) 상기 상분리된 혼합용액을 건조 및 탄화하여 질소 도핑된 다공성 탄소체를 얻는 단계; 및 d) 상기 질소 도핑된 다공성 탄소체에 무기 나노입자를 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 무기 나노입자는 금속 나노입자 또는 금속 수산화물 나노입자인 것인 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극의 제조방법을 제공한다.

[0037] 본 발명에 따른 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극은 비용매 유도 상분리를 통하여 형성된 매크로 기공(macro-pore) 구조를 기반으로 한 다공성 탄소체에 질소 도핑 및 무기 나노입자 형성한 것으로, 높은 전도도, 높은 기공률 및 비표면적뿐만 아니라, 우수한 산화/환원 반응 가역성을 나타낼 수 있어, 우수한 전기화학적 특성 및 높은 용량을 나타낼 수 있다.

[0038] 상기 매크로 기공(macro-pore) 구조는 비대칭성 매크로 기공 (asymmetric macro-pore) 구조일 수 있다.

[0039] 도 1을 참조하여 설명하면, 상기 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극의 제조방법은 크게, 단계 (1) 질소 도핑된 다공성 탄소체를 제조하는 단계 및 단계 (2) 상기 질소 도핑된 다공성 탄소체에 무기 나노입자를 증착하여 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극을 제조하는 단계로 나눌 수 있다.

[0040] 구체적으로, 상기 단계 (1)의 a) 단계는 탄소체 전구물질 및 질소함유 화합물을 혼합하여 탄소체 전구물질 및

질소함유 화합물을 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계로서, 상기 탄소체 전구물질 및 질소함유 화합물은 몰비로 1: 0.25 내지 1: 2, 좋게는 1: 0.5 내지 1: 2로 혼합할 수 있다. 구체적으로, 상기 혼합용액에서 탄소체 전구물질은 5 내지 20 wt%, 좋게는 8 내지 18 wt%의 농도로 존재할 수 있으며, 상기 질소함유 화합물은 1 내지 20 wt%, 좋게는 1 내지 15 wt%의 농도로 존재할 수 있다. 상기 범위에서 탄소체 전구물질 및 질소함유 화합물이 충분히 잘 혼합될 수 있을 뿐만 아니라, 더 나아가, 다공성 탄소체에 충분한 양의 질소 원자가 균일하게 도핑될 수 있다.

[0041] 또한 상기 혼합용액은 용매로 유기용매를 사용할 수 있으며 탄소체 전구물질과 질소함유 화합물을 균일하게 용해시킬 수 있는 용매라면 제한받지 않고 사용될 수 있다. 구체적인 예로, 다이옥산 (dioxane), m-크레졸, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), 디메틸포름아미드 (DMF), 디메틸아세트아미드 (DMAc), 디메틸설폭사이드 (DMSO), 테트라히드로푸란 (THF) 및 에틸아세테이트 중에서 하나이상 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 탄소체 전구물질은 질소 함유 고분자 일 수 있으며, 구체적으로 질소함유 방향족 고분자 및 질소 함유 지환족 고분자에서 선택되는 어느 하나 또는 둘의 조합일 수 있다. 바람직하게 상기 질소 함유 고분자는 폴리아믹산, 폴리피롤 및 폴리아닐린 중에서 선택되는 하나 일 수 있다. 상기 질소함유 고분자의 분자량은 중량평균분자량으로 5,000 내지 1,000,000 g/mol일 수 있으나 이는 일 예일뿐 이에 제한받지 않는다.

[0043] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 질소함유 화합물은 하나의 분자내에 다수의 질소 원자를 포함하는 화합물이 바람직하다. 상기 질소함유 화합물의 탄소 및 질소의 원자 비는 1:1 내지 1:5인 탄화수소계 화합물일 수 있으며, 구체적으로, 멜라민 (Melamine), 요소 (Urea), 티오요소 (Thiourea), 시스테인 (L-Cystein), 시아누릭산 (Cyanuric acid), 디시안디아미드 (Dicyandiamide) 및 시안아마이드 (Cyanamide)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0044] 상기 단계 (1)의 a) 단계에서는 혼합 용액의 제조 후 상기 혼합 용액을 기판 상에 도포하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 기판은 혼합 용액에 포함되는 용매에 용해되지 않는 기판이라면 제한되지 않고 공지의 기판을 사용할 수 있다. 상기 기판 상에 도포하는 단계는 공지의 도포 수단이 제한없이 사용될 수 있으며, 일 예로 혼합용액을 기판 상에 캐스팅한 후 닥터블레이드로 제막하는 방법 또는 스핀코팅하는 방법일 수 있으나 이에 제한받지 않는다.

[0045] 비한정적인 일 예에 있어서, 상기 스핀코팅 과정을 통하여, 상기 탄소체 전구물질 및 질소함유 화합물을 포함하는 혼합용액을 10 내지 50㎛ 두께로 균일하게 도포할 수 있으며, 이를 통해 질소 도핑된 다공성 탄소체 제조를 위한 b) 단계 및 c) 단계가 더욱 효율적으로 수행될 수 있다. 상기 스핀코팅은 500 내지 2000 rpm의 회전속도로 수행할 수 있으나 이에 제한받지 않는다.

[0046] 다음, b) 단계에서는 상기 스핀코팅된 혼합용액에 비용매를 추가하여 고분자-풍부 상 (Polymer-rich Phase) 및 고분자-결핍 상 (Polymer-poor Phase)으로 상분리를 유도한다. 상기 상분리된 혼합용액은 고분자-풍부 상이 연속상을 형성하는 다공질 고분자 구조를 가질 수 있으며, 구체적으로, 표면은 기공이 작은 고분자층, 또는 활성층 (active layer)이 형성되고, 그 하부에는 손가락 형태 (finger-like)의 마크로기공 (macroporous)을 포함하는 다공성 구조, 즉 지지층 (supported layer)를 포함하는 비대칭 구조를 가질 수 있다. 상기 다공질 고분자 구조의 기공율은 상기 비용매의 양에 따라 조절될 수 있다. 구체적으로, 상기 비용매 및 상기 a) 단계에서의 용매의 부피비는 30:1 내지 300:1일 수 있으며, 상기 범위에서 상기 혼합용액의 상분리가 더욱 잘 일어날 수 있을 뿐만 아니라, 고분자가 연속상을 가지며 높은 공극율의 다공성을 가지는 고분자 구조를 얻을 수 있다.

[0047] 마지막 c) 단계에서는 상기 상분리된 혼합용액을 건조 및 탄화하여 질소 도핑된 다공성 탄소체를 얻을 수 있다. 상기 건조는 20 내지 120 ℃의 온도 범위에서 12 내지 48 시간 동안 수행될 수 있으며, 건조를 통해 상기 상분리된 혼합용액에 포함되어 있는 용매 및 비용매를 제거할 수 있다. 상기 한정된 온도 및 시간은 용매 및 비용매를 제거하기 위한 일 예시일 뿐으로 이에 제한받지 않음은 물론이다.

[0048] 상기 건조가 완료된 후 경화과정을 추가로 수행할 수 있다. 구체적으로, 상기 경화과정은 3단계로 나누어서 진행할 수 있으며, 구체적으로, 1단계에서 140 내지 170℃에서 2 내지 4시간, 2단계에서 170 내지 220℃에서 0.5 내지 2시간, 3단계에서 220 내지 280℃에서 0.5 내지 2시간 동안 열처리를 거쳐 수행할 수 있다.

[0049] 상기 건조 및 경화가 완료된 후 다공질 고분자 구조체가 얻어지며, 이어서 탄화가 수행될 수 있다. 상기 탄화는 200 내지 1000℃, 좋게는 250 내지 900℃에서 5 내지 12 시간 동안 열처리하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 탄화과정은 상기 다공질 고분자 구조체를 탄화로에 장입하고 비활성기체 (Inert gas)인 질소 또는 아르곤 분위

기에서 온도를 점차적으로 상승시키고, 200 내지 1000에서 5 내지 12 시간 동안 온도를 유지함으로써 수행될 수 있으나 이는 일 예시일 뿐 이에 제한받지 않는다.

[0050] 탄화가 완료된 후 실온까지 자연 냉각할 수 있으며, 이를 통해 높은 비표면적 및 기공률을 가지는 질소 도핑된 다공성 탄소체를 얻을 수 있으며, 이때, 탄소 및 질소의 원자비는 10:1 내지 25:1, 좋게는 13:1 내지 20:1 일 수 있다. 구체적으로, 상기 비대칭 다공질 고분자 구조에 의해, 표면에는 상대적으로 높은 농도의 질소가 도핑되고, 내부에는 마크로기공에 의해 상대적으로 낮은 농도의 질소가 도핑되어 상기 탄소체 내부에서 표면으로 갈수록 질소 함량이 증가되는 농도구배를 나타낼 수 있다.

[0051] 상기 단계 (1)에서 제조된 질소 도핑된 다공성 탄소체는 후속적으로 단계 (2)를 통하여 상기 질소 도핑된 다공성 탄소체에 무기 나노입자가 도포될 수 있으며, 상기 무기 나노입자가 도포된 질소 도핑된 다공성 탄소체는 전극의 용도로 바람직하게 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 단계 (2)에서 질소 도핑된 다공성 탄소체에 무기 나노입자를 도포하기 위해 전기화학 증착법이 이용될 수 있으며, 전기화학 증착을 통해 상기 질소 도핑된 다공성 탄소체에 상기 무기 나노입자를 형성하는 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 질소 도핑된 다공성 탄소체의 표면 및 기공 내에 전기화학 증착을 통해 균일하게 무기 나노입자가 증착된 것일 수 있다.

[0052] 상기 전기화학 증착은 외부로부터 전기에너지를 가하여 질소 도핑된 다공성 탄소체에 무기 나노입자를 증착시키는 과정으로, 3 전극 시스템을 사용하여 수행될 수 있다. 상기 3 전극 시스템은 작업전극 (working electrode), 상대전극 (counter electrode), 기준전극 (reference electrode) 및 전해액으로 이루어진 시스템일 수 있다. 상기 작업전극은 상기 단계 1)에서 제조된 질소 도핑된 다공성 탄소체를 사용하며, 상기 상대전극은 백금전극을 사용하고, 상기 기준전극은 Ag/AgCl 전극 또는 SCE 전극을 사용하며, 상기 전해액은 증착하고자 하는 금속전구체 화합물을 포함하는 용액을 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 금속전구체 화합물은 니켈 (Ni), 코발트 (Co) 및 철 (Fe)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 금속을 포함하는 전구체 화합물일 수 있으며, 전해액 내 상기 금속전구체 화합물의 농도는 0.1M 내지 0.5M 일 수 있다. 구체적으로, 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 전기화학 증착에 의해 무기 나노입자가 상기 다공성 탄소체 표면에 높은 밀도로 증착된 것을 확인할 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 무기 나노입자는 니켈 (Ni), 코발트 (Co), 철 (Fe), 수산화니켈 ($Ni(OH)_2$), 수산화코발트 ($Co(OH)_2$) 및 수산화철 ($Fe(OH)_3$)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있다.

[0053] 상기 금속전구체가 환원되어 생성된 무기 나노입자의 평균 입자크기는 0.5 내지 20㎚, 좋게는 1 내지 10㎚를 가질 수 있으며, 상기 질소 도핑된 다공성 탄소체의 표면뿐만 아니라, 기공 내부에도 균일하게 증착된 것이 바람직하다. 구체적으로, 상술한 비대칭 다공질 구조에 의해, 상기 질소 도핑된 다공성 탄소체의 내부에서 표면으로 갈수록 상기 무기 나노입자의 함량이 증가되는 농도구배를 나타낼 수 있다. 또한, 상기 질소 도핑된 다공성 탄소체는 기공크기 분포도에서 평균 기공크기가 1 내지 100㎛, 구체적으로 2 내지 10㎛일 수 있으며, 비표면적은 200 내지 600 m^2/g, 좋게는 250 내지 500 m^2/g을 가질 수 있다. 상기 범위에서 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극의 비활성영역의 비율을 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 우수한 기계적 안정성을 나타낼 수 있다.

[0054] 상기 전기화학 증착은 -500 내지 -1500mV의 전압을 가하여 수행할 수 있다. 상기 범위에서, 나노 사이즈의 무기 나노입자가 질소 도핑된 다공성 탄소체에 더욱 균일하게 증착될 수 있을 뿐만 아니라, 더욱 많은 무기 나노입자를 상기 질소 도핑된 다공성 탄소체에 형성할 수 있어, 산화/환원 가역성을 향상시킬 수 있다.

[0055] 본 발명은 또한 질소 도핑된 다공성 탄소체; 및 상기 다공성 탄소체에 도포된 무기 나노입자를 포함하며, 상기 무기 나노입자는 금속 나노입자 또는 금속 수산화물 나노입자인 것인 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극을 제공한다. 구체적으로, 상기 다공성 탄소체 전극은 비대칭성 매크로 기공 구조를 가지며, 구체적으로, 표면은 조밀한 층 (dense layer)이 형성되고, 그 하부에는 마크로기공 (macroporous)이 형성된 구조를 가질 수 있다. 상기 비대칭 구조에 의해, 상기 탄소체 전극의 내부에서 표면으로 갈수록 질소 및 무기 나노입자의 함량이 증가되는 농도구배를 나타낼 수 있다.

[0056] 상기 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극은 다공성 탄소체에 의한 높은 비표면적 및 높은 기공률로 인해 더욱 많은 반응공간을 제공할 수 있을 뿐만 아니라, 이온 수송 경로를 단축시켜 전해질의 접근성을 향상시킬 수 있다. 이와 동시에 상기 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극은 전기화학 증착에 의한 무기 나노입자를 함유함으로써, 우수한 산화/환원 가역성을 나타낼 수 있으며, 더 나아가, 높은 용량을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 상기 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극에 대한 순환전압전류 분석을 통해, 현저히 향상된 전기화학적 특성 및 산화/환원 가역성을 확인할 수 있다.

[0057] 상기 다공성 탄소체는 2 내지 10 ㎛의 평균 기공크기를 가질 수 있으며, 250 내지 500 m^2/g의 비표면적을 가질 수 있다. 또한 상기 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극은 다공성 탄소체 100 중량부에 대하여, 무기 나노입자 1 내지 25 중량부, 좋게는 2 내지 20 중량부를 포함할 수 있다. 상기 범위에서 더욱 많은 반응공간을 제공할 수 있는 동시에, 높은 전기전도도를 유지할 수 있다.

[0058] 본 발명은 또한 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극을 포함하는 슈퍼커패시터를 제공한다.

[0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터는 무기 나노입자 함유 다공성 탄소체 전극을 양극 및 음극으로 사용하며, 상기 양극과 음극의 사이에 상기 양극과 음극의 단락을 방지하기 위한 세퍼레이터가 배치되고, 상기 양극, 세퍼레이터 및 음극은 전해액에 함침되어 있을 수 있으며, 상기 양극 및 음극의 바깥쪽에 집전체를 더 포함할 수 있다.

[0060] 상기 전해액은 A^+B^-와 같은 구조의 염으로서, A^+는 Li^+, Na^+, K^+ 등과 같은 알칼리 금속 양이온 및 수소이온 등에서 선택되는 하나 이상의 이온을 포함하고, B^-는 PF_6^-, BF_4^-, Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, AsF_6^-, $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $C(CF_2SO_2)_3^-$, SO_3^{2-}등과 같은 음이온에서 선택되는 하나 이상의 이온을 포함하는 것 일 수 있다. 바람직하게는 H_2SO_4을 포함하는 산계 전해액, KOH를 포함하는 알칼리계 전해액 및 Na_2SO_4를 포함하는 중성 전해액 등에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0061] 상기 전해액의 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전지 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있으며, 상기 전해액은 아르곤 가스 분위기의 글로브 박스 내 등에서 상기 양극 및 음극을 함침된 것일 수 있다.

[0062] 상기 집전체는 화학적 및 전기화학적으로 내식성이 있는 것이라면 한정되지 않으며, 비한정적인 일예로는 스테인리스, 알루미늄, 티타늄 또는 탄탈을 사용할 수 있다. 슈퍼커패시터의 특성과 가격을 고려하면 상기 집전체로는 스테인리스 또는 알루미늄이 특히 바람직한 재료이다.

[0063] 본 발명의 일 실시예에 따른 세퍼레이터로서는, 종래 공지의 재료와 구성의 것이라면 제한되지 않는다. 이의 비한정적인 일예로는, 폴리에틸렌 다공질막, 폴리프로필렌 섬유나 유리 섬유, 셀룰로오스 섬유의 부직포 등을 들 수 있다.

[0064] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실 시 예 1

[0065] 전극 제조:

[0066] Pyromellitic Dianhydride(PMDA)와 4,4′ -oxydianiline (ODA)를 1:1의 몰비로 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용매에 혼합하여 탄소체 전구물질인 폴리아믹산을 합성하였다. 이때 용액 내 폴리아믹산의 함량은 12 중량%이었다. 질소함유 화합물로 멜라민(Melamine)을 상기 폴리아믹산 용액에 첨가하여 혼합용액을 제조하였고, 이때 폴리아믹산을 구성하는 PMDA/ODA의 총 몰수와 멜라민의 몰수비는 1:2가 되도록 조정하였다. 상기 혼합용액을 24시간 동안 질소 분위기에서 반응시킨 후 상기 혼합용액을 유리판에 스핀코팅한 후 아세톤 용액에 담지하여 상분리 시켰다. 상분리된 혼합용액은 160 ° C에서 3 시간, 200 ° C에서 1 시간 및 250 ° C에서 1 시간 동안 순차적으로 열처리를 통해 질소 도핑된 다공성 고분자를 제조하였다. 이후, 상기 고분자를 아르곤 대기 하에서 290° C로 승온시키고, 450° C까지 일반 대기하에서 승온시킨 후, 다시 아르곤 대기 하에서 900° C까지 승온시키고 30분간 온도를 유지시키며 열처리하여 질소 도핑된 다공성 탄소체를 제조하였다.

[0067] 이어서, 작업전극을 상기 질소 도핑된 다공성 탄소체로 사용하며, 상대전극을 백금전극으로 사용하고, 기준전극으로 Ag/AgCl 전극을 사용하며, 전해액으로 Ni 전구체인 $Ni(SO_3NH_2)_2$가 농도 0.2M로 물에 용해된 용액을 사용하여 전압 -900 내지 -1000 mV에서 300 mC 만큼의 전기화학적 증착과정을 통해 Ni 함유 다공성 탄소체 전극을 제조하였다.

[0068] 제조된 Ni 함유 다공성 탄소체 전극은 주사전자현미경을 통해 이미지를 관찰하였으며 EDS (Energy Dispersive Spectrometry) 분석을 진행하였고, 그 결과를 도 3에 도시하였다.

[0069] 도 3에서 확인할 수 있듯이, Ni 함유 다공성 탄소체 전극에 ㎛ 단위의 기공이 형성된 것을 확인할 수 있었으며 Ni 입자가 3.13 중량% 증착된 것을 확인할 수 있다.

실 시 예 2

[0070] 상기 실시예 1에서 질소 화합물로 멜라민(Melamine) 대신 티오요소 (Thiourea)를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 Ni 함유 다공성 탄소체 전극을 제조하였다.

실 시 예 3

[0071] 상기 실시예 1에서 Ni 전구체 대신 Co 전구체인 $CoCl_2$를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 Co 함유 다공성 탄소체 전극을 제조하였다.

실 시 예 4

[0072] 상기 실시예 3에서 질소 화합물로 멜라민(Melamine) 대신 티오요소 (Thiourea)를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 Co 함유 다공성 탄소체 전극을 제조하였다.

실 시 예 5

[0073] 상기 실시예 1에서 Ni 전구체 대신 Ni 및 Co 전구체인 $NiSO_4$ 및 $CoCl_2$가 50:50 몰비로 혼합된 전해액을 사용하며, 전하량을 300 mC 대신 80 mC로 전기화학적 증착을 수행한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 $Ni(OH)_2$ 및 $Co(OH)_2$ 함유 다공성 탄소체 전극을 제조하였다.

[0074] 상기 제조된 $Ni(OH)_2$ 및 $Co(OH)_2$ 함유 다공성 탄소체 전극에 대해 XPS 분석을 진행하였으며, 그 결과를 도 4에 도시하였다.

[0075] 도 4에서 볼 수 있듯이, 전기증착을 통해, Ni 및 Co의 수산화물 $Ni(OH)_2$ 및 $Co(OH)_2$가 증착된 것을 확인할 수 있다.

실 시 예 6

[0076] 상기 실시예 5에서 질소 화합물로 멜라민(Melamine) 대신 티오요소 (Thiourea)를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 $Ni(OH)_2$ 및 $Co(OH)_2$ 함유 다공성 탄소체 전극을 제조하였다.

[0077] (실시예 7 내지 10)

[0078] 상기 실시예 1에서 Ni 전구체 대신 Fe 전구체($FeSO_4$) (실시예 7), Ni 전구체 대신 50:50 중량비로 혼합된 Ni 및 Fe의 전구체 혼합물 (실시예 8), Ni 전구체 대신 50:50 혼합된 Co 및 Fe의 전구체 혼합물 (실시예 9) 및 Ni 대신 30:35:35 중량비로 혼합된 Ni:Co:Fe의 전구체 혼합물 (실시예 10)을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 전극을 제조하였으며, 제조된 전극에 대한 EDS 분석 결과를 아래 표 1에 나타내었다.

표 1

[0079]

	EDS	중량%
실시예 1	Ni	3.13%
실시예 3	Co	1.92%
실시예 5	Ni	9.16%
	Co	1.74%
실시예 7	Fe	10.80%
실시예 8	Ni	0.97%
	Fe	0.40%
실시예 9	Co	1.62%
	Fe	2.13%
실시예 10	Ni	3.97%
	Co	1.08%
	Fe	0.22%

[0080] 시험예 1: 전극 분석

[0081] 실시예 1 내지 6에 따라 제조된 전극을 증류수: 이소프로판올: Nafion이 1: 3: 0.1의 비율로 혼합된 용매에 농도 5 g/L로 분산시킨 후, GCE (glassy carbon electrode, d = 5 mm, S = 0.20 cm^2) 전극 위에 0.02 mg 떨어뜨려 건조하여 작업전극으로 사용하였다. 상대전극으로 Pt wire, 기준전극으로 Hg/HgO 전극을 사용하였으며, 6M KOH 전해질 및 0~0.5V 전압 범위내에서 스캔 속도를 10mV 및 20~200mV까지 20mV 간격으로 증가시키며 스캔 속도에 따른 순환전압전류 분석을 진행하였고, 그 결과를 도 5내지 도 10에 도시하였으며, 구체적인 결과값을 하기 표 2에 나타내었다. 구체적으로, 도 5는 실시예 1, 도 6은 실시예 2, 도 7은 실시예 3, 도 8은 실시예 4, 도 9는 실시예 5 및 도 10은 실시예 6에 대한 결과를 나타낸 도면이다.

표 2

[0082]

	중량대비 용량 (F/g)
실시예 1	38.0
실시예 2	17.4
실시예 3	27.3
실시예 4	17.3
실시예 5	72.0
실시예 6	115.5

[0083] 표 2에서 볼 수 있듯이, 실시예 5 및 6에 의해 제조된 Ni 및 Co 함유 다공성 탄소체 전극이 가장 높은 용량을 나타낸 것을 알 수 있다.

[0084] 시험예 2: 슈퍼커패시터 분석:

[0085] 상기 실시예 1 내지 6에 따라 제조된 전극을 증류수: 이소프로판올: Nafion이 1: 3: 0.1 비율로 혼합된 용매에 농도 5 g/L로 분산 시킨 후, 스테인리스판 위에 0.1 mg 떨어뜨려 건조하여 지름 0.8 cm 크기의 원형으로 제작하여 양극으로 사용하였으며, 다공성 탄소체를 동일한 크기의 스테인리스판과 결합하여 제작한 후 음극으로 사용하고 전해질로 6M KOH 수용액, 및 세퍼레이터로 유리 섬유를 사용하여 슈퍼커패시터를 제작하였다. 다음, 0 내지 1.2 V 전압 범위 내에서 스캔 속도를 10mV 및 20~200mV까지 20mV 간격으로 증가시키며 스캔 속도에 따른 순환전압전류 분석을 진행하였으며, 그 결과를 도 11 내지 도 16에 도시하였고, 구체적인 결과값을 하기 표 3에 나타내었다. 구체적으로, 도 11는 실시예 1, 도 12은 실시예 2, 도 13은 실시예 3, 도 14는 실시예 4, 도 15는 실시예 5 및 도 16은 실시예 6에 대한 결과를 나타낸 도면이다.

표 3

[0086]

	중량대비 용량 (F/g)
실시예 1	87.5
실시예 2	127.0
실시예 3	65.2
실시예 4	101.0
실시예 5	104.9
실시예 6	111.1

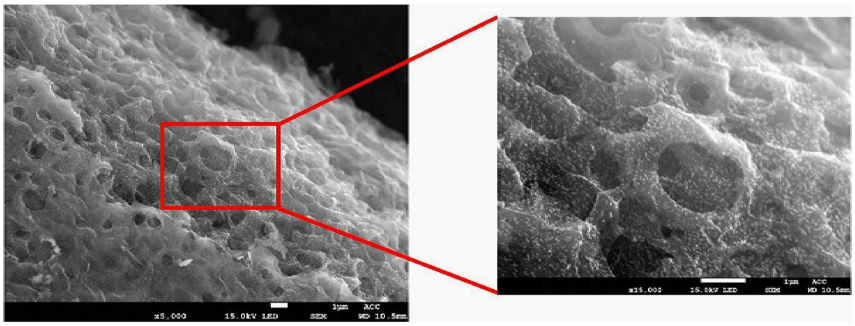
[0087] 표 3에서 볼 수 있듯이, 실시예 2에 의해 제조된 Ni 함유 다공성 탄소체 전극을 사용한 슈퍼커패시터가 가장 높은 용량을 나타낸 것을 알 수 있다.

도면

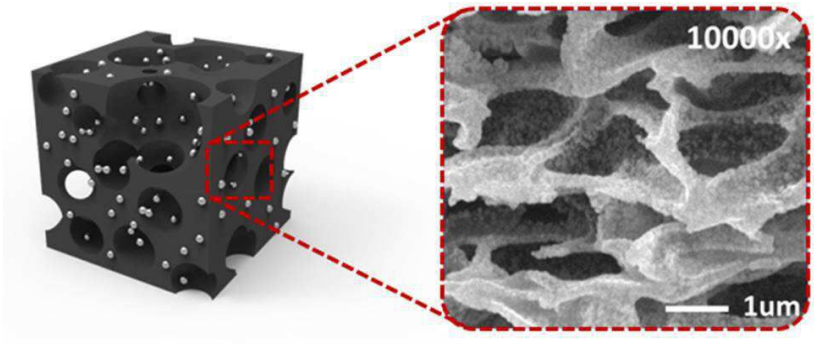
도면1

단계 1)
단계 2)
b)
비용매 유도 상분리
a)
탄소재료 전구체 및 질소함유
고분자 혼합액 제조
스핀코팅
건조 & 탄화
전기화학 증착
금속 나노입자 함유
다공성 탄소 전극 제조
d)
Polymer-poor
Phase
Polymer-rich
Phase
질소 도핑된
다공성 탄소 제조
c)

도면2

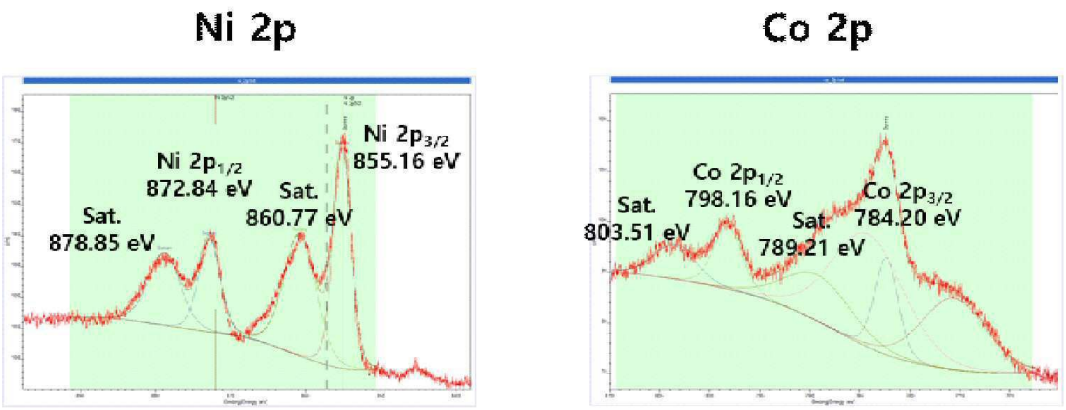


도면3

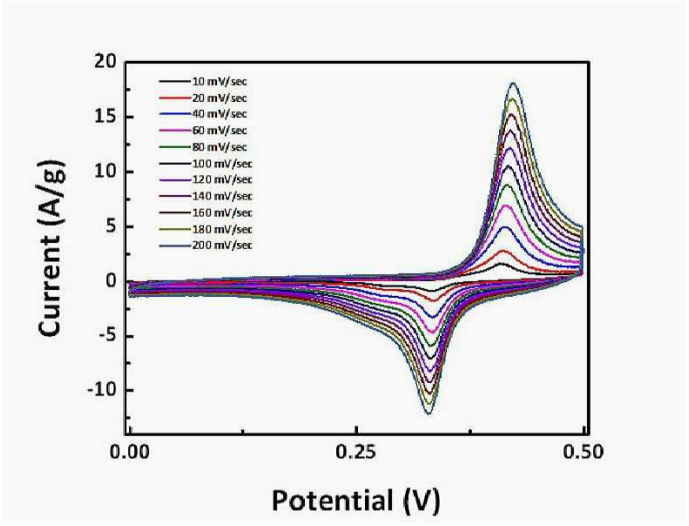


EDS	중량%
Ni	3.13%

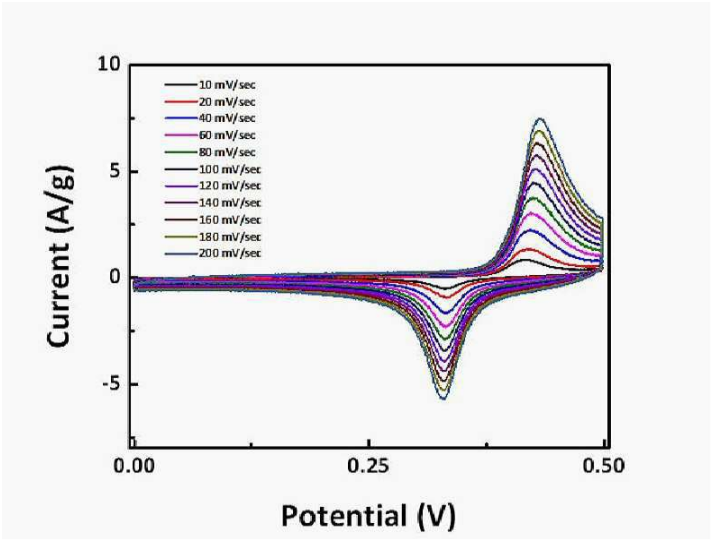
도면4



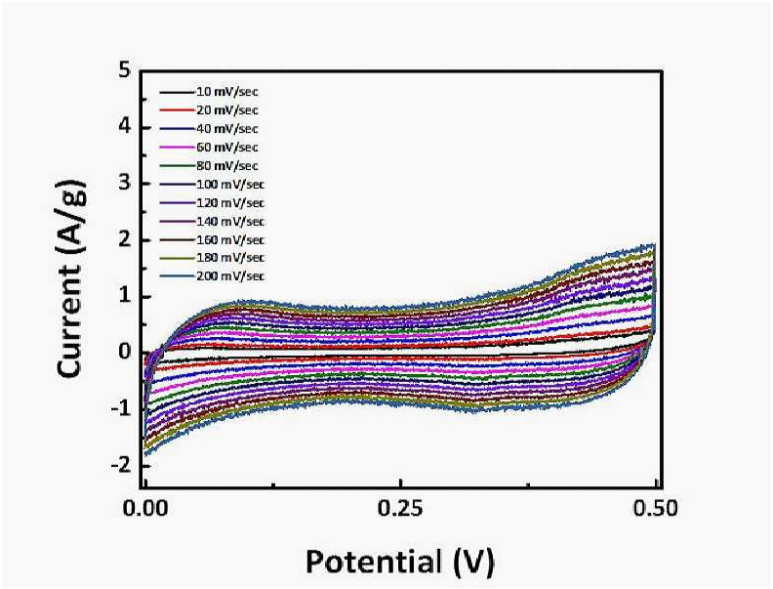
도면5



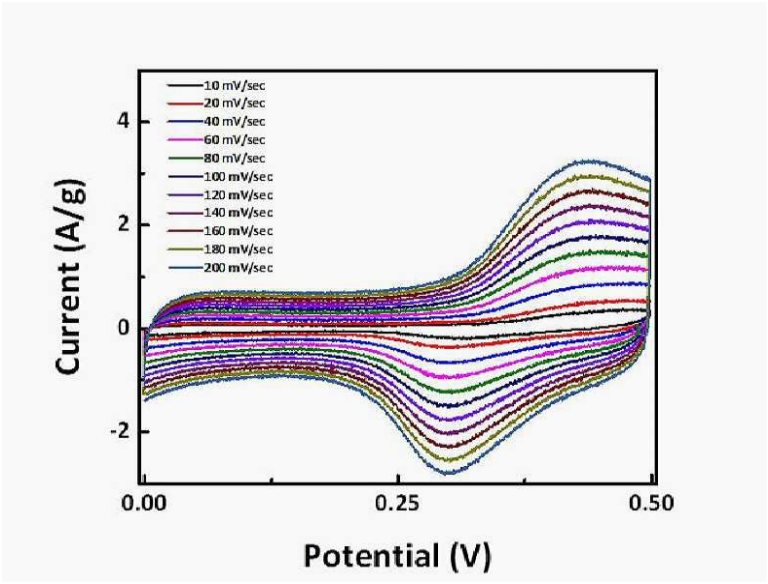
도면6


10 mV/sec
20 mV/sec
40 mV/sec
60 mV/sec
80 mV/sec
100 mV/sec
120 mV/sec
140 mV/sec
160 mV/sec
180 mV/sec
200 mV/sec
Current (A/g)
Potential (V)
10
5
0
-5
0.00
0.25
0.50

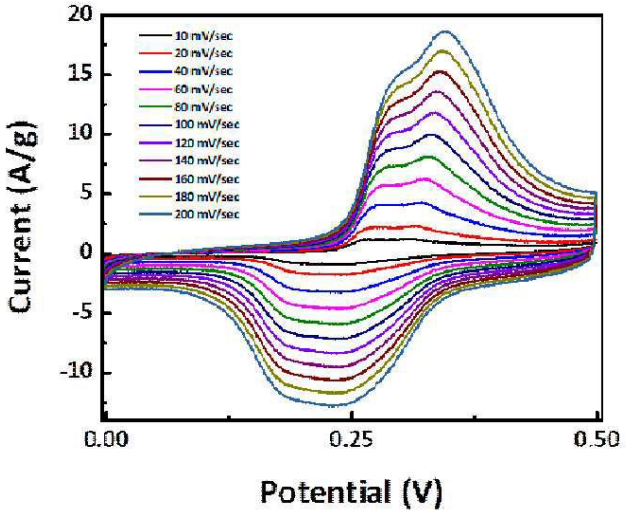
도면7


10 mV/sec
20 mV/sec
40 mV/sec
60 mV/sec
80 mV/sec
100 mV/sec
120 mV/sec
140 mV/sec
160 mV/sec
180 mV/sec
200 mV/sec
Current (A/g)
Potential (V)
5
4
3
2
1
0
-1
-2
0.00
0.25
0.50

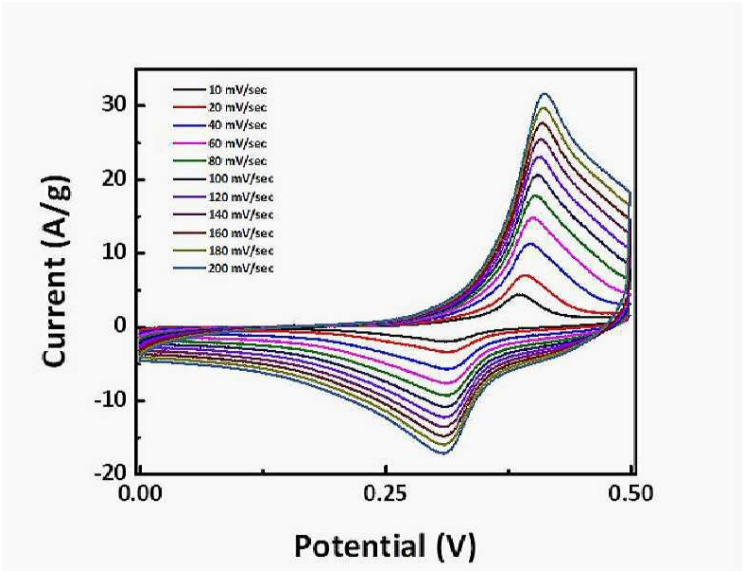
도면8


10 mV/sec
20 mV/sec
40 mV/sec
60 mV/sec
80 mV/sec
100 mV/sec
120 mV/sec
140 mV/sec
160 mV/sec
180 mV/sec
200 mV/sec
Current (A/g)
4
2
0
-2
0.00
0.25
0.50
Potential (V)

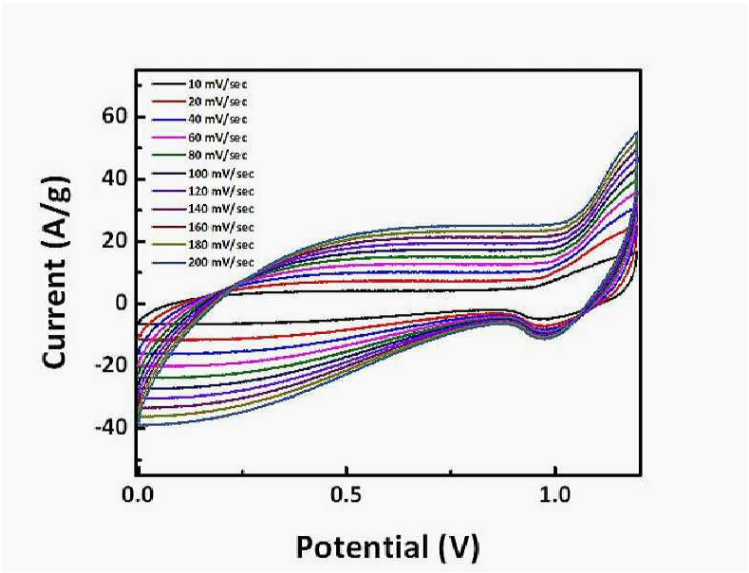
도면9


10 mV/sec
20 mV/sec
40 mV/sec
60 mV/sec
80 mV/sec
100 mV/sec
120 mV/sec
140 mV/sec
160 mV/sec
180 mV/sec
200 mV/sec
Current (A/g)
20
15
10
5
0
-5
-10
0.00
0.25
0.50
Potential (V)

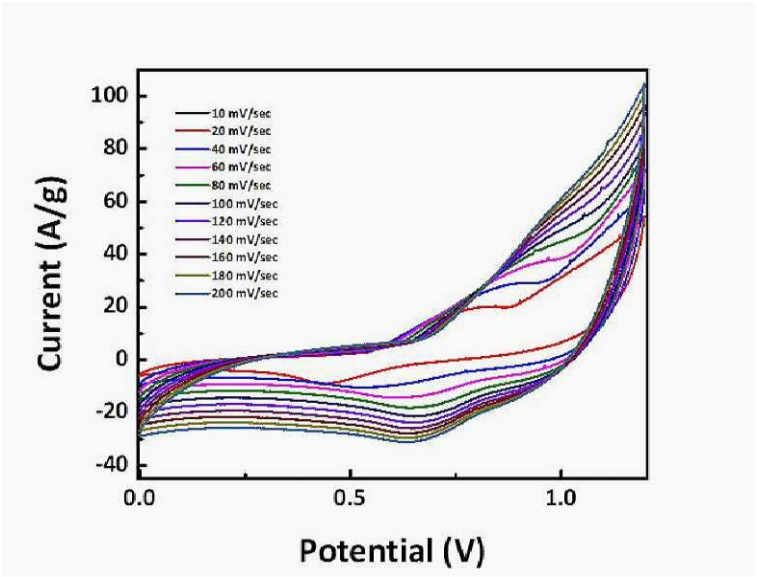
도면10


10 mV/sec
20 mV/sec
40 mV/sec
60 mV/sec
80 mV/sec
100 mV/sec
120 mV/sec
140 mV/sec
160 mV/sec
180 mV/sec
200 mV/sec
Current (A/g)
30
20
10
0
-10
-20
0.00
0.25
0.50
Potential (V)

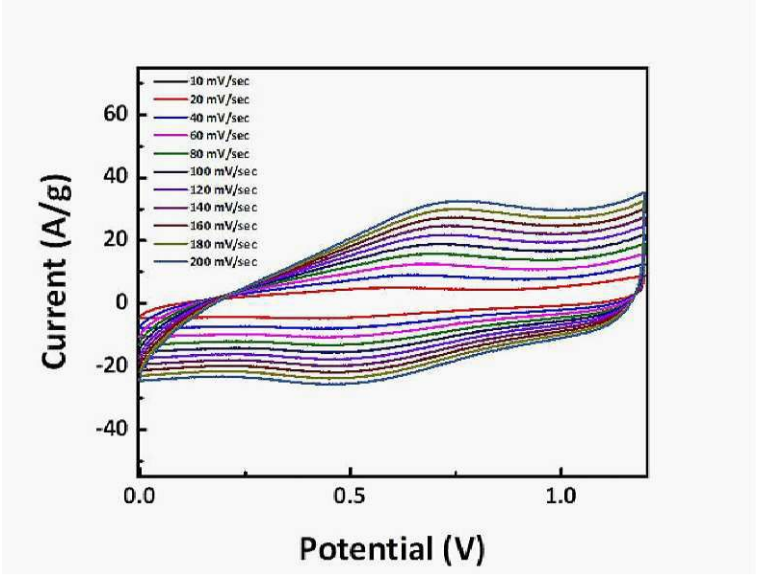
도면11


10 mV/sec
20 mV/sec
40 mV/sec
60 mV/sec
80 mV/sec
100 mV/sec
120 mV/sec
140 mV/sec
160 mV/sec
180 mV/sec
200 mV/sec
Current (A/g)
60
40
20
0
-20
-40
0.0
0.5
1.0
Potential (V)

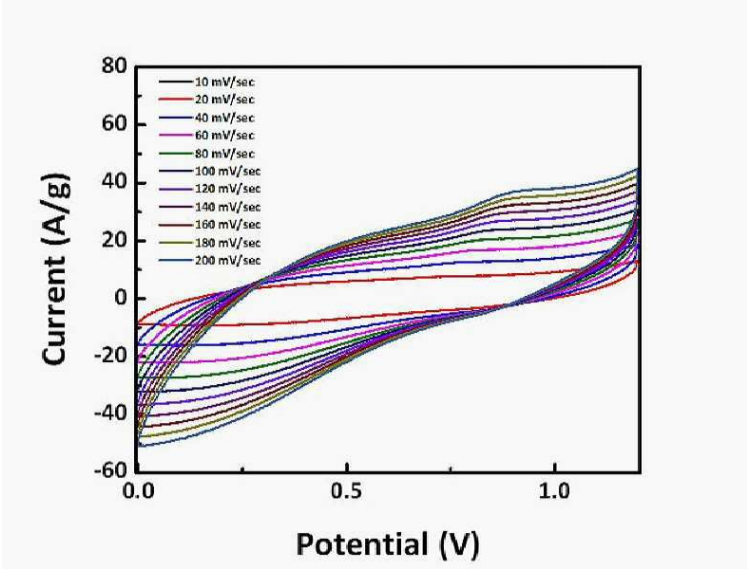
도면12


10 mV/sec
20 mV/sec
40 mV/sec
60 mV/sec
80 mV/sec
100 mV/sec
120 mV/sec
140 mV/sec
160 mV/sec
180 mV/sec
200 mV/sec
Current (A/g)
Potential (V)
100
80
60
40
20
0
-20
-40
0.0
0.5
1.0

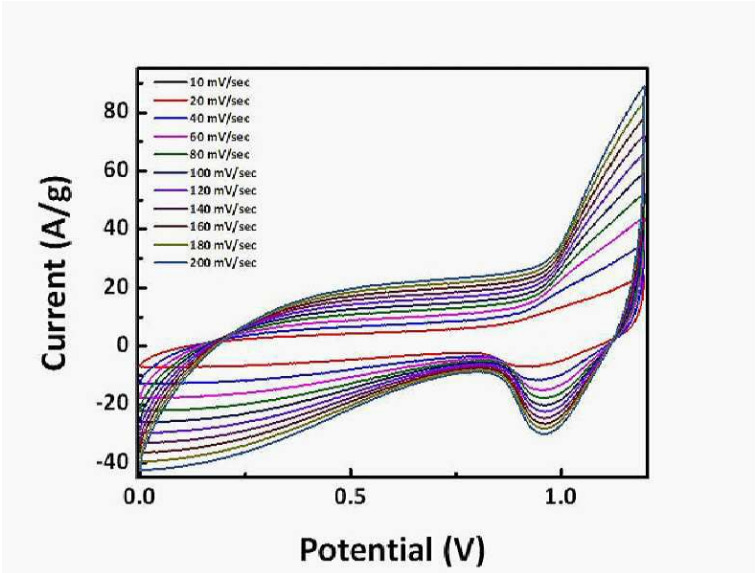
도면13


10 mV/sec
20 mV/sec
40 mV/sec
60 mV/sec
80 mV/sec
100 mV/sec
120 mV/sec
140 mV/sec
160 mV/sec
180 mV/sec
200 mV/sec
Current (A/g)
Potential (V)
60
40
20
0
-20
-40
0.0
0.5
1.0

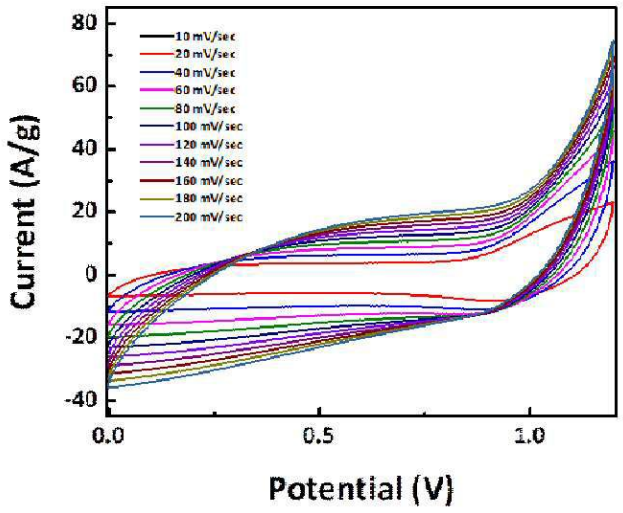
도면14


10 mV/sec
20 mV/sec
40 mV/sec
60 mV/sec
80 mV/sec
100 mV/sec
120 mV/sec
140 mV/sec
160 mV/sec
180 mV/sec
200 mV/sec
Current (A/g)
Potential (V)
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
0.0
0.5
1.0

도면15


10 mV/sec
20 mV/sec
40 mV/sec
60 mV/sec
80 mV/sec
100 mV/sec
120 mV/sec
140 mV/sec
160 mV/sec
180 mV/sec
200 mV/sec
Current (A/g)
Potential (V)
80
60
40
20
0
-20
-40
0.0
0.5
1.0

도면16


10 mV/sec
20 mV/sec
40 mV/sec
60 mV/sec
80 mV/sec
100 mV/sec
120 mV/sec
140 mV/sec
160 mV/sec
180 mV/sec
200 mV/sec
Current (A/g)
Potential (V)
80
60
40
20
0
-20
-40
0.0
0.5
1.0