



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월05일
(11) 등록번호 10-1089860
(24) 등록일자 2011년11월29일

(51) Int. Cl.

H01G 9/058 (2006.01) *H01G 9/04* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0051160

(22) 출원일자 2009년06월09일

심사청구일자 2009년06월09일

(65) 공개번호 10-2010-0132369

(43) 공개일자 2010년12월17일

(56) 선행기술조사문헌

JP2007080609 A*

KR1020030043176 A*

KR1020090014469 A

JP07104324 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

삼성전기주식회사

경기도 수원시 영통구 매탄동 314

(72) 발명자

김학관

경기도 하남시 망월동 350

정현철

경기도 용인시 수지구 죽전1동 현대홈타운4차4단지아파트 554-1601

배준희

경기도 수원시 팔달구 인계동 1119

(74) 대리인

특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 11 항

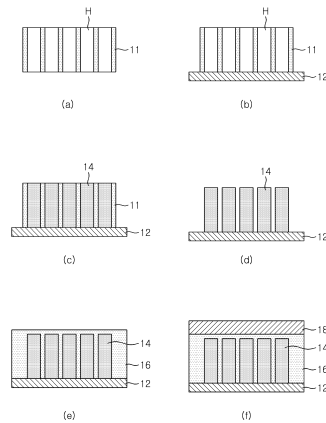
심사관 : 성백두

(54) 슈퍼캐패시터 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 측면은, 다수의 나노홀이 형성된 기판을 마련하는 단계와, 상기 기판의 일면에 제1 전극층을 형성하는 단계와, 상기 나노홀에 도전물질을 충전시켜 전도성 나노와이어를 형성하는 단계와, 상기 제1 전극층 상에 상기 전도성 나노와이어가 잔류하도록 상기 기판을 제거하는 단계와, 상기 전도성 나노 와이어가 형성된 상기 제1 전극층 상에 고체 전해질층을 형성하는 단계와, 상기 제1 전극층과 이격되도록 상기 고체 전해질층 상에 상기 제2 전극층을 형성하는 단계를 포함하는 슈퍼캐패시터 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

다수의 나노홀이 형성된 기판을 마련하는 단계;

상기 기판의 일면에 제1 전극층을 형성하는 단계;

상기 나노홀에 도전물질을 충전시켜 전도성 나노와이어를 형성하는 단계;

상기 제1 전극층 상에 상기 전도성 나노와이어가 잔류하도록 상기 기판을 제거하는 단계;

상기 전도성 나노 와이어가 형성된 상기 제1 전극층 상에 LiF 를 포함하는 고체 전해질층을 형성하는 단계; 및

상기 제1 전극층과 이격되도록 상기 고체 전해질층 상에 제2 전극층을 형성하는 단계를 포함하는 슈퍼캐패시터 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기판은 양극산화 알루미늄(AAO) 기판인 것을 특징으로 하는 슈퍼캐패시터 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 전극층 중 적어도 하나는, 금속전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼캐패시터 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 제1 및 제2 전극층 중 적어도 하나는, 증발법 또는 스퍼터링 공정에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 슈퍼캐패시터 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전도성 나노 와이어는, 금속물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼캐패시터 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 전도성 나노 와이어를 형성하는 단계는, 전해도금공정에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 슈퍼캐패시터 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질층을 형성하는 단계는, 열기상증착공정에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 슈퍼캐패시터 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 고체 전해질층을 형성하는 단계는, 리튬(Li) 이온의 이동도가 증가되도록 수증기를 주입하는 단계를 포함

하는 것을 특징으로 하는 슈퍼캐패시터 제조방법.

청구항 10

제1 전극층과 상기 제1 전극층 상에 배열된 다수의 전도성 나노와이어를 갖는 제1 전극 구조물;
 상기 제1 전극구조물의 상기 전도성 나노와이어가 배열된 면에 형성된 LiF 를 포함하는 고체 전해질층; 및
 상기 고체 전해질층 상에 상기 제1 전극층과 이격되도록 형성된 제2 전극층을 갖는 제2 전극 구조물을 포함하는
 슈퍼캐패시터.

청구항 11

삭제

청구항 12

제10항에 있어서,
 상기 제1 및 제2 전극층 중 적어도 하나는, 금속전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼캐패시터.

청구항 13

제10항에 있어서,
 상기 전도성 나노 와이어는 금속물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼캐패시터.

청구항 14

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 슈퍼캐패시터에 관한 것으로서, 특히 구조 및 제조공정이 간소화되면서 높은 전기전도도와 넓은 표면적으로 고용량을 확보할 수 있는 슈퍼캐패시터 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 정보통신 기기와 같은 각종 전자제품에서 안정적인 에너지의 공급은 중요한 요소가 되고 있다. 일반적으로 이러한 기능은 커패시터(capacitor)에 의해 수행된다. 즉, 커패시터는 정보통신기기 및 각종 전자제품의 회로에서 전기를 모았다가 내보내는 기능을 담당하여 그 회로 내의 전기흐름을 안정화시키는 역할을 한다. 통상의 커패시터는 충방전시간이 매우 짧고 수명이 길며 출력밀도도 매우 높지만, 일반적으로 에너지밀도가 매우 작기 때문에 저장장치로의 사용에 제한이 많다는 한계가 있다.

[0003] 이러한 한계를 극복하기 위해서, 최근에는 충방전시간이 짧으면서 출력밀도가 우수한 슈퍼캐패시터와 같은 새로운 범주의 캐패시터가 개발되고 있으며, 이차전지와 함께 차세대 에너지 저장장치로 각광받고 있다.

[0004] 슈퍼캐패시터는 전극물질과 메커니즘에 따라 크게 3가지로 구분된다. 즉, 슈퍼캐패시터는, 활성탄소를 전극으로 채용하며 전기이중층 전하흡착 메커니즘을 이용하는 전기이중층 커패시터(EDLC)와, 전이금속산화물과 전도성 고분자를 전극으로 채용하면서 유사용량(pseudo-capacitance)을 메커니즘으로 가지는 금속산화물전극 유사캐패시터(pseudocapacitor)(혹은 레독스(redox capacitor)라고도 함)와, 전기이중층 커패시터와 전해커패시터의 중간적인 특성을 가지는 하이브리드 커패시터(hybrid capacitor)로 구분될 수 있다.

[0005] 이 중에서도 활성탄 소재를 사용하는 EDLC 형태의 슈퍼캐패시터가 현재 가장 널리 사용되고 있다.

- [0006] EDLC 슈퍼캐패시터의 기본구조는, 다공성 전극과 같이 표면적이 상대적으로 큰 전극(electrode), 전해질(electrolyte), 집전체(current collector), 격리막(separator)으로 이루어져 있으며, 단위 셀 전극의 양단에 수 볼트의 전압을 가해 전해액 내의 이온들이 전기장을 따라 이동하여 전극표면에 흡착되어 발생하는 전기 화학적 메카니즘을 작동원리로 한다.
- [0007] 일반적으로, 활성 탄소 전극재료의 경우, 비정전용량은 비표면적에 비례하므로 다공성을 부여하여 전극재료의 고용량화에 따른 에너지 밀도가 증가한다. 이러한 다공성 전극재료로는 활성탄소, 활성탄소섬유, 비정질 탄소, 탄소에어로겔 또는 탄소복합재료, 탄소나노튜브 등이 있다.
- [0008] 그러나, 이러한 활성탄소들은 넓은 비표면적에도 불구하고 전극역할에 기여하지 않는 미세기공(지름: 약 20nm 이하)이 대부분으로 유효기공은 전체의 20%에 불과한 단점이 있다. 게다가 실제로는 바인더와 카본도전체, 용매 등을 혼합하여 슬러리 형태로 만들어 전극을 제조하고 있기 때문에 전극과 전해액과의 실제 유효접촉면적은 더욱더 감소하게 된다. 그리고 제조방법에 따라서 전극과 집전체와의 접촉저항 정도와 축전용량의 범위가 일정치 않다는 단점이 있다.
- [0009]
- [0010] 금속산화물 전극재료의 경우, 용량면에서 유리한 전이금속산화물은 활성탄소보다 저항이 낮아 고출력 특성의 슈퍼캐패시터를 제조할 수 있으며, 비정질의 수화물을 전극재료로 사용하면 비정전용량이 월등하게 증가된다고 알려져 있다. 이와 같이, EDLC에 비해 축전용량은 크지만 제조비용이 두 배 이상 많이 요구되고, 제조상의 난이도도 크며, 높은 기생직렬저항(ESR)을 가지는 문제점이 있다.
- [0011] 따라서, 최근에는 전기전도도가 산화물에 비해서 우수한 질화물을 이용하여 표면만을 산화시킴으로써 기존 전이 금속산화물만을 이용한 전극에 비해서 우수한 출력 및 에너지 밀도 특성을 제공할 수 있다.
- [0012]
- [0013] 한편, 이들의 장점을 결합시키려고 노력한 하이브리드 커패시터의 경우도, 비대칭전극을 사용하여 작동전압을 높이고 에너지 밀도를 향상시키려는 연구가 활발하다. 한쪽 전극에는 전기 이중층 특성을 가지는 재료, 즉 탄소를 사용하여 출력특성을 유지하고, 다른 전극에는 고용량특성의 레독스 메카니즘을 나타내는 전극을 사용함으로써 전체적인 셀의 에너지를 향상시킨 커패시터이다.
- [0014] 이와 같이, 축전용량 및 에너지 밀도를 높일 수 있으나 충방전 등의 특성들이 이상적이지 않고 비선형성으로 인해 아직 보편화되지 못하고 있다.
- [0015] 또한, 작업전압이 에너지 밀도에 매우 큰 영향을 미친다는 점에서 전해질에 대한 중요성도 간과할 수 있으나, 실제로 셀 제조과정 중에 전해질은 현재 수계나 유기계 모두 액체상태의 전해질을 많이 사용하고 있다.
- [0016] 그러나, 재현성, 액체의 누수(leakage) 문제, 부식 및 고온에서의 안정성에서 큰 문제점이 있다. 이에 대해서, 최근에는 액체인 전해질에 폴리머(polymer)를 혼합하여 젤(gel)타입의 전해질이 개발되고 있으나, 여전히 높은 전도도(conductivity)를 보장하기 어려우며, 제조비용이 크다는 문제가 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0017] 본 발명은 상기한 종래 기술의 문제를 해결하기 위한 것으로서, 그 일 목적은 높은 전기전도도와 넓은 표면적으로 고용량을 확보할 수 있는 새로운 구조의 슈퍼캐패시터의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 목적은 구조 및 제조공정이 간소화되면서도 높은 전기전도도와 넓은 표면적으로 고용량을 확보할 수 있는 슈퍼캐패시터를 제공하는데 있다.

과제 해결수단

- [0019] 상기한 기술적 과제를 실현하기 위해서, 본 발명의 일 측면은,
- [0020] 다수의 나노홀이 형성된 기판을 마련하는 단계와, 상기 기판의 일면에 제1 전극층을 형성하는 단계와, 상기 나

노홀에 도전물질을 충전시켜 전도성 나노와이어를 형성하는 단계와, 상기 제1 전극층 상에 상기 전도성 나노와이어가 잔류하도록 상기 기판을 제거하는 단계와, 상기 전도성 나노 와이어가 형성된 상기 제1 전극층 상에 고체 전해질층을 형성하는 단계와, 상기 제1 전극층과 이격되도록 상기 고체 전해질층 상에 제2 전극층을 형성하는 단계를 포함하는 슈퍼캐패시터 제조방법을 제공한다.

[0021] 바람직하게, 상기 기판은 양극산화 알루미늄(AAO) 기판일 수 있다.

[0022] 상기 제1 및 제2 전극층 중 적어도 하나는, 금속전극을 포함할 수 있다. 또한, 상기 제1 및 제2 전극층 중 적어도 하나는, 증발법 또는 스퍼터링 공정에 의해 형성될 수 있다.

[0023] 상기 전도성 나노 와이어는, 금속물질을 포함할 수 있다. 이 경우에, 상기 전도성 나노 와이어를 형성하는 단계는, 전해도금공정에 의해 수행될 수 있다.

[0024] 바람직하게, 상기 고체 전해질층은 리튬 불화물(LiF)일 수 있다. 이 경우에, 상기 고체 전해질층을 형성하는 단계는, 열기상증착공정에 의해 수행될 수 있다. 또한, 상기 고체 전해질층을 형성하는 단계는, 리튬(Li) 이온의 이동도가 증가되도록 수증기를 주입하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0025] 본 발명의 다른 측면은, 제1 전극층과 상기 제1 전극층 상에 배열된 다수의 전도성 나노와이어를 갖는 제1 전극 구조물과, 상기 제1 전극구조물의 상기 전도성 나노와이어가 배열된 면에 형성된 고체 전해질층과, 상기 고체 전해질층 상에 상기 제1 전극층과 이격되도록 형성된 제2 전극층을 갖는 제2 전극 구조물을 포함하는 슈퍼캐패시터를 제공한다.

효과

[0026] 본 발명에 따르면, 전극 표면적이 증가될 뿐만 아니라, 고체 전해질을 사용하여 격리막과 같은 요소를 생략함으로써 구조 및 제조공정이 간소화된 슈퍼캐패시터 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[0027] 특히, 전극은 알루미늄 주형틀을 이용하여 다수의 금속 나노와이어를 형성시킴으로써 전극 표면적을 획기적으로 크게 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라, 전류 집전체 자체가 금속이므로 종래의 탄소기반 전극에 비해서 전기전도도가 월등하므로, 표면의 전하흡착반응에 의해 집전되는 전류를 손실이 적게 즉시 방출할 수 있으며, 충전하는 능력도 크게 향상시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 첨부된 도면을 참조하여, 본 발명의 구체적인 실시형태를 상세하게 설명하기로 한다.

[0029] 도1a 내지 도1f는 본 발명의 일 실시형태에 따른 슈퍼캐패시터의 제조방법을 설명하기 위한 개략 공정단면도이다.

[0030] 도1a와 같이, 본 실시예는 다수의 나노홀(H)이 형성된 기판(11)을 마련하는 단계로 시작된다.

[0031] 상기 기판(11)은 나노 와이어를 얻기 위한 주형으로 사용된다. 바람직하게, 상기 다수의 나노홀(H)이 형성된 기판(11)은 양극산화 알루미늄 산화물(anodized aluminum oxide: AAO)로 구성될 수 있다. 도2에 도시된 바와 같이, 상기 나노홀(H)은 나노사이즈의 직경을 갖는 튜브형성으로 상기 AAO 기판(11)의 두께방향으로 형성되며 전체 면적에 걸쳐 다소 랜덤하게 분포될 수 있다.

- [0032] 이어, 도1b와 같이, 상기 AAO 기관(11)의 하면에 제1 전극층(12)을 형성한다.
- [0033] 상기 제1 전극층(12)은 Au, Ag, Ni, Cu 또는 Pt와 같은 금속을 포함할 수 있다. 상기 제1 전극층(12) 자체를 전기적 전도도가 우수한 금속 자체로 형성함으로써 종래의 활성탄소에 비해 집전효율을 크게 향상시킬 수 있다. 이러한 제1 전극층(12)은, 증발법 또는 스퍼터링 공정에 의해 형성될 수 있으나, 이에 한정되지 않고 무전해도 금과 같은 다른 공지된 방법이 이용될 수 있으며, 이미 제조된 전극판을 AAO 기관(12) 하면에 부착하는 방식으로 구현될 수 있다.
- [0034] 다음으로, 도1c와 같이, 상기 나노홀(H)에 도전물질을 충전시켜 전도성 나노와이어(14)를 형성한다.
- [0035] 상기 전도성 나노 와이어(14)로는, 도전성 고분자와 같이 전기적 전도성을 갖는 물질이면 만족하지만, 바람직하게 높은 전도도가 보장되는 금속물질일 수 있다. 이러한 금속물질로는, Au, Ag, Ni, Cu 및 Pt로 구성된 그룹 중 선택된 적어도 하나일 수 있으며, 제1 전극층과 동일한 재료일 수도 있다. 상기 전도성 나노 와이어(14)를 금속 물질로 형성하는 경우에는, 전해도금공정을 이용할 수 있다.
- [0036] 이어, 도1d와 같이, 상기 제1 전극층(12) 상에 상기 전도성 나노와이어(14)가 잔류하도록 상기 기관(11)을 제거한다.
- [0037] 본 공정은 상기 제1 전극층(12)과 상기 전도성 나노 와이어(14)에 거의 손상을 주지 않고, 기관 물질을 선택적으로 제거할 수 있는 식각액을 이용하여 실행될 수 있다. 예를 들어, 도1c에 도시된 결과물을 5~10 wt%의 수산화 나트륨 수용액에 0.5~20시간 동안 침시켜 상기 AAO 기관(11)을 선택적으로 제거할 수 있다.
- [0038] 본 기관 제거공정을 통해서 도3에 도시된 바와 같이, 상기 제1 전극층(12) 상에 나노 와이어(11) 어레이가 제공될 수 있다. 상기 나노 와이어 어레이는 상기 제1 전극층(12)과 함께 일측 전극구조물로 제공된다. 상기 나노와이어(11)는 일측 전극의 비표면적을 크게 증가시켜 축전용량을 획기적으로 향상시킬 수 있다.
- [0039] 도1e와 같이, 상기 전도성 나노 와이어(14)가 형성된 상기 제1 전극층(12) 상에 고체 전해질층(16)을 형성한다.
- [0040] 상기 고체 전해질층(16)은 상기 전도성 나노 와이어(14)가 덮이도록 형성될 수 있다. 상기 고체 전해질층(16)은 후속공정에서 형성된 제2 전극층이 제1 전극층에 연결된 전도성 나노와이어와 직접 접촉되지 않도록 형성될 필요가 있다.
- [0041] 액체 전해질이 아닌 고체 전해질을 사용하므로, 격리막과 같은 요소를 생략할 수 있다. 따라서, 슈퍼캐패시터의 구조 및 제조공정이 간소화시킬 수 있다.
- [0042] 본 실시형태에 바람직하게 채용가능한 고체 전해질층(16)은 리튬 불화물(LiF)일 수 있다. LiF는 세라믹물질이지만, 상대적으로 낮은 녹는점(약 845℃)을간소한 열기상증착공정을 통하여 전도성 나노 와이어(14)를 감싸도록 형성될 수 있다. 또한, LiF 고체 전해질층(16)을 채용할 경우에, 열기상증착공정 중에 수증기를 주입하여 리튬(Li) 이온의 이동도를 증가시킬 수 있다.
- [0043] 상기 고체 전해질층(16) 상에 상기 제1 전극층(12)과 이격되도록 상기 제2 전극층(18)을 형성한다.
- [0044] 본 실시형태와 같이, 상기 제2 전극층(18)은 고체 전해질층을 사이에 두고 상기 제1 전극층과 대향하도록 형성

될 수 있다. 상기 제2 전극층(18)은 제1 전극층과 유사하게 Au, Ag, Ni, Cu 또는 Pt와 같은 금속일 수 있다. 상기 제2 전극층(18)도 제1 전극층과 유사하게 전기적 전도도가 우수한 금속 자체로 형성될 수 있으므로, 집전효율을 크게 향상시킬 수 있다.

[0045] 상기 제2 전극층(18)은, 증발법 또는 스퍼터링 공정에 의해 형성될 수 있다. 또한, 이에 한정되지 않고 무전해도금과 같은 다른 공지된 방법이 이용될 수 있으며, 이미 제조된 전극판을 고체 전해질층의 상면에 부착하는 방식으로도 구현될 수 있다.

[0046] 도4에 도시된 바와 같이, 슈퍼 캐패시터의 구조는 제1 전극층(12)과 상기 제1 전극층(12) 상에 배열된 다수의 전도성 나노 와이어(14)를 갖는 제1 전극 구조물과, 상기 제1 전극구조물의 상기 전도성 나노 와이어(14)가 배열된 면에 형성된 고체 전해질층(16)과, 상기 고체 전해질층(16) 상에 상기 제1 전극층(12)와 이격되도록 형성된 제2 전극층(18)을 갖는 제2 전극 구조물을 포함하는 슈퍼캐패시터를 제공합니다.

[0047] 이와 같이, 전도성 나노 와이어(14)의 배열에 의해 제1 전극구조물의 표면적은 크게 증가할 뿐만 아니라, 고체 전해질을 사용하므로 격리막과 같은 요소를 생략하여 구조적으로 간소화시킬 수 있다. 특히, 전극은 알루미늄나주형틀을 이용하여 다수의 금속 나노와이어를 형성시킴으로써 전극 표면적을 획기적으로 크게 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라, 전류 집전체 자체가 금속이므로 종래의 탄소기반 전극에 비해서 전기전도도가 월등하므로, 표면의 전하흡착반응에 의해 집전되는 전류를 손실이 적게 즉시 방출할 수 있으며, 충전하는 능력도 크게 향상시킬 수 있다.

[0048] 상술한 실시형태 및 첨부된 도면은 바람직한 실시형태의 예시에 불과하며, 본 발명은 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 또한, 본 발명은 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0049] 도1a 내지 도1f는 본 발명의 일 실시형태에 따른 슈퍼캐패시터의 제조방법을 설명하기 위한 개략 공정단면도이다.

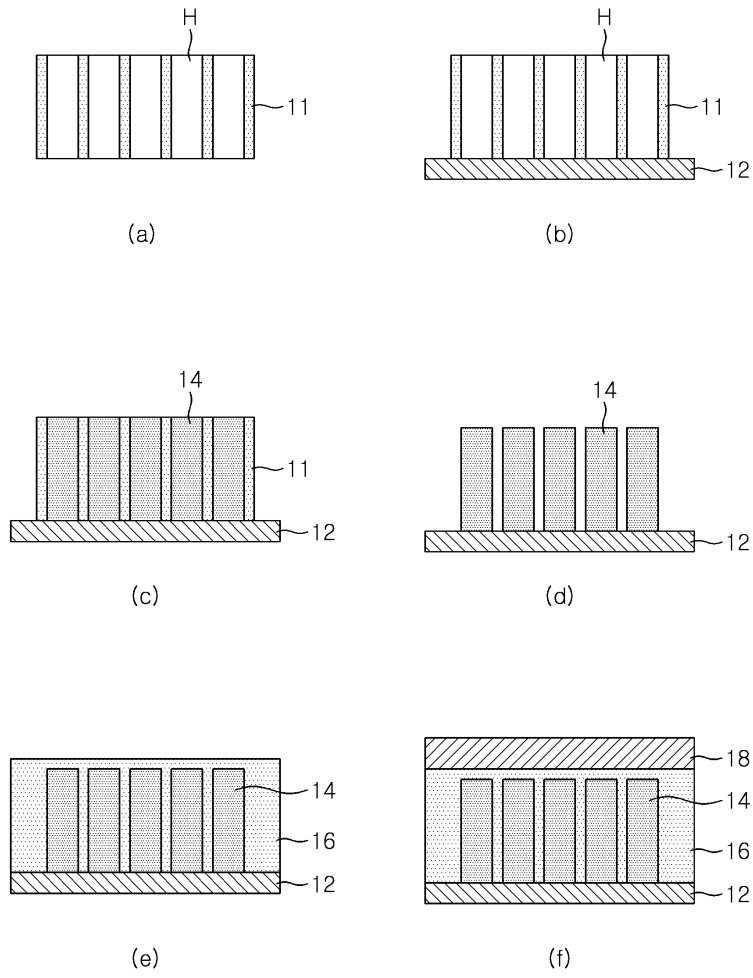
[0050] 도2는 도1a의 양극산화된 알루미늄 산화물 기판을 나타내는 사시도이다.

[0051] 도3은 도1d에 도시된 나노 와이어가 형성된 제1 전극층을 나타내는 사시도이다.

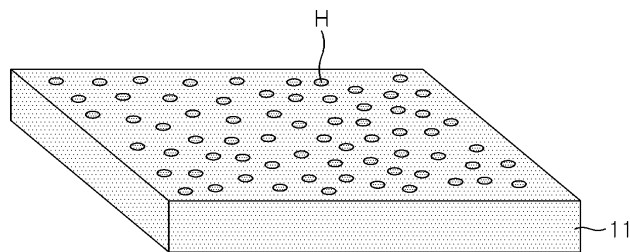
[0052] 도4는 도1f에 도시된 슈퍼캐패시터의 일 예를 나타내는 부분 절개 사시도이다.

도면

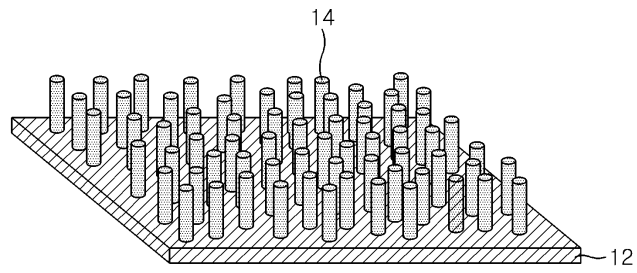
도면1



도면2



도면3



도면4

