

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
H01L 27/108

(45) 공고일자 2005년05월30일
(11) 등록번호 10-0492268
(24) 등록일자 2005년05월20일

(21) 출원번호 10-2002-0072671
(22) 출원일자 2002년11월21일

(65) 공개번호 10-2004-0044604
(43) 공개일자 2004년05월31일

(73) 특허권자 한국전기연구원
경남 창원시 성주동 28-1

(72) 발명자 김익준
부산광역시동래구명륜2동32-58번지
문성인
경상남도창원시대원동대동아파트103동1201호

이선영
경상남도마산시합포구산호동47-48번지5통2반

(74) 대리인 주중호

심사관 : 조지은

(54) 전기화학 커패시터용 철계 금속산화물 전극재료의 제조방법

요약

본 발명에 따른 전기화학 커패시터용 철계 금속산화물 전극재료의 제조방법은, Fe₃O₄ 입자의 미세화에 의한 비표면적의 증대를 위해 Fe 분말과 Fe₃O₄ 분말을 혼합하여 밀링을 수행하는 단계; 밀링에 의해 제조된 Fe_xO를 소정 온도에서 열처리하여 Fe와 Fe₃O₄로 구성된 셀 구조를 만드는 단계; 및 상기 Fe와 Fe₃O₄로 구성된 셀 구조에서 Fe를 제거하여 Fe₃O₄만의 전극재료를 제조하는 단계를 포함한다.

이와 같은 본 발명에 의하면, Fe₃O₄ 전극재료를 종래의 전기화학적 방법이 아닌 볼 밀링 및 열처리 방법에 의해 제조하므로, 시간당 제조용량이 많고 재현성이 우수하여 상용성이 뛰어난 장점을 가진다. 또한, 그와 같은 본 발명의 방법에 의해 제조한 Fe₃O₄ 전극재료는 볼 밀링과 열처리 조건에 따라 전기화학적 특성이 달라지는 효과가 있고, 이 중에서 Fe₃O₄ 셀 구조를 가진 분말로 전극을 구성할 경우 우수한 전기화학적 특성과 높은 단위중량당 용량을 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명의 전극재료가 소형 경량의 전기화학적 에너지 저장 장치, 대출력 펄스 파워 및 피크 파워의 부하 평준화로 사용될 경우 우수한 성능을 기대할 수 있게 될 것이다.

대표도

도 2

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 전기화학 커패시터용 철계 금속산화물 전극재료 (Fe₃O₄)의 제조 과정에 있어서의 Fe-O의 상태를 보여주는 도면.

도 2는 본 발명에 따른 전기화학 커패시터용 철계 금속산화물 전극재료 (Fe₃O₄)의 제조방법에 의해 제조된 Fe₃O₄/Fe의 셀구조 및 Fe₃O₄의 셀구조를 보여주는 도면.

도 3은 Fe₃O₄ 분말의 형상 사진으로서, (a)는 미처리 Fe₃O₄ 분말의 형상 사진, (b)는 Ar 분위기 중에서 100시간 불밀링한 Fe₃O₄ 분말의 형상 사진, (c)는 에칠 알코올 분위기 중에서 100시간 불밀링한 Fe₃O₄ 분말의 형상 사진.

도 4는 100시간 불밀링한 Fe₃O₄ 분말과 이 분말을 진공중에서 500℃에서 10분간 열처리한 Fe₃O₄ 분말의 X선 회절 시험 결과를 그래프로 나타낸 도면.

도 5는 Fe₃O₄ 와 Fe 분말을 혼합하여 불 밀링 시, 밀링 시간에 따른 X선 회절 시험 결과를 그래프로 나타낸 도면.

도 6은 불 밀링에 의해 제조한 Fe_xO의 조직 사진.

도 7은 본 발명의 방법에 따라 제조된 Fe₃O₄ 전극재료의 물성에 대한 표.

도 8은 각 제조공정별 Fe₃O₄ 분말을 이용하여 제조한 Fe₃O₄ 전극의 CV(Cycle Voltammogram) 결과를 보여주는 도면.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

210...Fe 220...Fe₃O₄

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전기화학 커패시터용 철계 금속산화물 전극재료의 제조방법에 관한 것으로서, 특히 원재료의 가격이 저렴하고, 대량 생산 및 재료의 성분 조절이 가능한 전기화학 커패시터용 철계 금속산화물 전극재료의 제조방법에 관한 것이다.

종래의 초고용량을 나타내는 전기화학 커패시터는 전기이중층 커패시터와 산화환원 반응을 이용한 의사(pseudo) 전기화학 커패시터로 나눌 수 있다. 이 중에서 의사 전기화학 커패시터는 전기이중층 커패시터에 비해 단위 중량당 용량(F/g)이 많고, 출력 특성 또한 우수하여 새로운 에너지 저장원으로 각광을 받고 있다. 의사 커패시터의 전극재료로서는 지금까지 산화루테튬(RuO₂)에 한정되어 왔다고 해도 과언이 아니다. Zheng은 sol-gel 법을 이용하여 단위 중량당 720F/g의 의사 이중층 용량을 얻었다고 보고하였다. 그러나 산화루테튬의 원재료 가격이 매우고가이고 한정된 생산량으로 인해 상용화에는 아직 이르지 못하고 있는 실정이다.

최근의 금속산화물 전극재료들에 관한 연구는 단위 중량당 용량이 많은 새로운 금속산화물 전극재료의 개발, 용량의 증대를 위한 금속산화물 전극재료의 비표면적 증대 연구, 출력특성과 밀접한 관계가 있는 전극저항 감소 기술 개발 및 저가형 생산 공정개발에 중점을 두고 있다. 이들 목적에 의해 개발된 금속산화물 전극재료로서는 MnO₂, V₂O₅, NiO, Co₃O₄, MoO₃ 및 Ru계 복합산화물 등이 있다. 그러나 이들 재료들은 대부분이 Sol-gel 공정 또는 전기화학적 증착과 같은 전기화학 공정에 의해 제조되고 있어, 소량 생산에 한정되고 구성성분의 조성 및 불순물 함량의 조절이 어렵다는 단점이 있다. 따라서, 상용화를 위해서는 값싼 원재료의 선택과 함께 단순공정에 의한 대량 생산과 성분 조절이 가능하여야 한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 이상과 같은 종래 금속산화물 전극재료들에 대한 사항을 감안하여 창출된 것으로서, 원재료의 가격이 저렴하고, 대량 생산 및 재료의 성분 조절이 가능한 전기화학 커패시터용 철계 금속산화물 전극재료의 제조방법을 제공함에 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 전기화학 커패시터용 철계 금속산화물 전극재료의 제조방법은,

삭제

삭제

(a) Fe₃O₄ 입자의 미세화에 의한 비표면적의 증대를 위해 Fe 분말과 Fe₃O₄ 분말을 혼합하여 밀링을 수행하는 단계;

(b) 상기 밀링에 의해 제조된 Fe_xO 를 소정 온도에서 열처리하여 Fe와 Fe_3O_4 로 구성된 셀 구조를 만드는 단계; 및

(c) 상기 Fe와 Fe_3O_4 로 구성된 셀 구조에서 Fe를 제거하여 Fe_3O_4 만의 전극재료를 제조하는 단계를 포함하는 점에 그 특징이 있다.

(실시예)

이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다.

본 발명의 제조방법에 따라 제조되는 전극재료는 철계 금속산화물 중에서 Fe_3O_4 의 조성으로 구성된 철계 금속산화물이다. 이 Fe_3O_4 는 역스피넬 구조로 산소이온으로 구성된 8면체 안에 존재하는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 이온들 간에 Hopping mechanism에 의해 전기비저항이 $4 \times 10^{-3} \Omega cm$ 로 낮고 기존의 전극재료보다도 가격이 저렴하다. 이와 같은 본 발명의 전극재료로서의 Fe_3O_4 의 제조방법은 종래와 같은 전기화학적 제조공정이 아닌 대량 생산이 가능한 볼 밀링과 열처리 공정을 이용하는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명에서는 Fe_3O_4 전극재료의 용량 증대를 위한 비표면적의 증대 방안을 모색한다. 본 발명에서 개발하고자 하는 Fe_3O_4 전극재료는 도 1의 Fe-O의 상태도에서 알 수 있는 바와 같이, 단상의 존재 영역이 극히 협소하다. 이는 제조공정에서 약간의 산소 함량의 가감이 있으면 상온에서 Fe 또는 Fe_2O_3 와 같은 상이 혼합될 가능성을 나타낸다. Fe는 산소 분위기에서 산화 특성이 강하고 Fe_2O_3 는 전기비저항이 높고 안정적인 상 구조를 가지고 이들 상이 Fe_3O_4 의 파쇄과정에서 혼재될 경우, Fe_3O_4 금속산화물의 표면에서의 가역적 산화환원 반응에 의한 의사 전기 이중층 용량은 감소시킨다. 따라서 의사 커패시터용 Fe_3O_4 전극재료의 개발을 위해서는 Fe_3O_4 입자의 파쇄에 의한 비표면적의 증대방안과 함께 파쇄과정에서의 불순물의 혼입을 방지하는 것이 중요하다. 또한 파쇄과정에서의 볼 간의 충돌에너지는 Fe_3O_4 입자내의 격자 비틀림을 유기하여 결정성을 나쁘게 한다. 결정성이 나쁠 경우 Fe_3O_4 산소이온으로 구성된 6 배위수내에 존재하는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 간의 이동이 자유롭지 못하고, 결국 Fe_3O_4 입자 표면에서의 Fe^{2+} 또는 Fe^{3+} 이온의 전기화학적 흡/탈착이 자유롭지 못하게 된다. 따라서 입자 내에 존재하는 응력을 완화시켜 용량을 증가시키기 위해서는 열처리의 공정이 필요하다.

이에 대해서는 후술되는 본 발명에 따른 전기화학 커패시터용 철계 금속산화물 전극재료의 제조방법에서 설명하기로 한다.

본 발명에 따른 전기화학 커패시터용 철계 금속산화물 전극재료의 제조방법에 따라, 먼저 Fe_3O_4 입자의 미세화에 의한 비표면적의 증대를 위해 Fe와 Fe_3O_4 분말을 혼합하여 밀링(또는 Mechanical Alloying, MA)에 의해 Fe_xO 를 제조한다. 이때, Fe_3O_4 분말과 Fe 분말을 혼합함에 있어서 $Fe_3O_4 : Fe = 100-x : x(wt\%)$ 에서 x는 5~20wt% 범위의 값으로 한다. 또한, 밀링으로는 회전 밀, 진동 밀, 공전 밀, 아트리션(attrition) 밀 등에 의한 밀링이 사용될 수 있다.

이상과 같은 밀링에 의해 혼합 분말의 입자는 50~500nm의 범위 내로 조절이 가능해진다.

이렇게 하여 Fe_xO 의 제조가 완료되면, 그 제조된 Fe_xO 를 진공 분위기에서 소정 온도, 예를 들면 100~570°C의 온도 범위에서 열처리하여 도 2에 도시된 바와 같이, Fe(210)와 Fe_3O_4 (220)로 구성된 셀 구조를 만든다. 여기서, 이와 같이 진공 분위기에서 열처리를 수행하는 것은 밀링 분위기, 용기 내 불순물 및 과도한 볼 충격 등이 Fe_3O_4 (220)의 단상 결정성에 영향을 미칠 수 있으므로, 그러한 요소들을 피하여 Fe_3O_4 (220)의 입자의 결정성을 향상시키기 위해서이다.

이상에 의해 Fe(210)와 Fe_3O_4 (220)로 구성된 셀 구조의 제조가 완료되면, 그 셀 구조에서 Fe(210)를 제거하여 Fe_3O_4 (220)만으로 구성된 전극재료를 제조한다. 이때, Fe(210)의 제거는 산성 용액의 에칭에 의해 제거한다.

한편, 이상과 같은 Fe_3O_4 의 제조에 있어서, Fe_xO 는 570°C 이하의 온도에서 열처리하면 상기 도 2에 도시된 바와 같은 Fe와 Fe_3O_4 로 구성된 셀 구조를 나타내고, Fe를 산성 용액의 에칭에 의해 제거하면 2~50nm인 단위 셀의 두께(t)를 가진 Fe_3O_4 전극재료의 제조가 가능해진다.

Fe_3O_4 의 셀 구조에서 비표면적을 증가시키기 위해서는 셀의 길이(l)와 두께(t)의 조절이 중요하다. 본 발명에서는 Fe_xO 의 입자 미세화를 통해 열처리 후의 Fe_3O_4 의 셀 길이(l)의 조절이 가능하고, 열처리 시의 온도 및 시간의 조절에 의해 셀 두께(t)의 조절이 가능하다.

상기의 볼 밀링 또는 열처리 공정에 의해 제조한 Fe_3O_4 분말은 적정량의 바인더와 함께 혼합하여 전극을 만들고 전기화학적 특성을 조사하면 Fe 이온들이 입자 표면에서의 흡/탈착에 의해 의사 전기 이중층 용량이 나타난다.

특히, Fe_3O_4 단위 중량당 커패시터의 용량을 증대시키기 위하여 상기 볼 밀링 또는 열처리를 수행함에 있어서 입자의 미세화와 결정성의 조절과 관련하여 설명을 부연하면 다음과 같다.

도 3은 불 밀링 전후의 Fe_3O_4 입자와 파쇄시의 불밀 용기내의 분위기 조절에 의해 얻어진 Fe_3O_4 입자의 형상을 보여주는 사진 도면이다. 도 3에서 (a)는 고순도 화학(일본) 제품의 Fe_3O_4 를 나타내는 것으로, Fe_3O_4 의 입도분포는 넓고 평균입자는 2 μm 이상이다. (b)는 Ar 분위기로 채워진 스테인레스(Stainless) 용기 내에 15 mm Φ 인 스테인레스 볼과 함께 100시간 불 밀링한 Fe_3O_4 입자의 형상을 나타내는 것으로, Fe_3O_4 의 입경은 200~400nm의 범위를 가진다. (c)는 에틸 알코올(ethyl alcohol)과 함께 불 밀링한 Fe_3O_4 의 분말의 형상을 나타내는 것으로, Fe_3O_4 의 입경은 수~200nm의 범위를 가진다.

도 3의 (b) 및 (c)로부터 밀링에 의해 Fe_3O_4 입자의 미세화가 일어남을 알 수가 있다. 이때 밀링 분위기에 따라 입자 미세화의 정도는 달라지고, 에틸 알코올 분위기에서 보다 미세한 Fe_3O_4 입자가 얻어지는 것을 알 수가 있다. 이는 Ar 분위기에서는 불간 충격에 의해 Fe_3O_4 입자들 간의 파쇄, 응집이 반복하는 것으로 생각되나, 에틸 알코올 분위기에서는 파쇄만이 진행되는 것에 의해 보다 미세화 Fe_3O_4 입자가 얻어진 것으로 판단된다.

도 4는 도 3의 (c)에서 얻어진 Fe_3O_4 입자와 이 입자를 진공 분위기에서 500 $^{\circ}C$ 에서 10 분간 열처리한 Fe_3O_4 입자들의 X선 회절 결과를 나타낸다. 도 4에서 불 밀링한 Fe_3O_4 의 경우, X선 피크의 반가폭이 넓으나 열처리를 행하면 X선 피크의 반가폭이 감소하는 것을 알 수가 있다. 이 결과로부터 불 밀링한 Fe_3O_4 입자를 열처리하면 불 밀링 시의 입자 내의 축적된 응력의 완화 또는 입자의 응집에 의한 조대화가 일어나는 것으로 판단되나, 열처리 후의 Fe_3O_4 입자 형상의 변화는 없었으므로 열처리 효과는 응력 완화에 의해 Fe_3O_4 입자의 결정성이 개선되는 것으로 판단할 수 있다.

도 5는 Fe_3O_4 분말(99.9% 순도, 고순도 화학(일본))과 Fe 분말 (99.9% 순도, 고순도 화학(일본))을 90:10 wt.%의 조성으로 측량한 후, 스테인레스 용기 내에 스테인레스 볼과 함께 혼입하여 Ar 분위기 중에서 불 밀링한 분말들의 시간별에 따른 X선 결과를 나타낸 것이다.

도 5에 의하면, Fe_3O_4 와 Fe의 단순 혼합 상태에서 밀링 시간의 증가에 따라 단상의 Fe_xO 가 형성되고, 보다 장시간의 밀링에서는 또 다시 Fe_3O_4 와 Fe로 분해가 일어남을 알 수가 있다. 이 결과로부터 밀링 시간에 따라 $Fe_3O_4 + Fe \leftrightarrow Fe_xO$ 반응이 가역적으로 일어남을 알 수가 있고, Fe_xO 상태에서 분해한 Fe_3O_4 와 Fe는 혼합 전의 분말들보다 미세한 입자 상태를 알 수가 있다.

도 6은 상기 도 5에서 나타낸 150시간의 밀링에서 얻어진 Fe_xO 의 입자들을 진공 중에서 550 $^{\circ}C$, 1시간 열처리한 분말의 조직사진을 나타낸다. 열처리에 의해 Fe_xO 는 Fe_3O_4 와 Fe로 분해하고 그림에서 셀 구조를 나타낸다. 셀 구조에서 흰 부분은 Fe_3O_4 를 나타내고 검은 부분은 Fe를 나타낸다. 셀 구조를 가지는 분말을 Nital 액 (5wt.% HNO_3 in H_2O)에서 Fe의 선택적 에칭을 행하면 최종적으로 도 2에서 나타낸 바와 같이 Fe_3O_4 만으로 구성된 셀 구조를 만들 수 있다. 이 Fe_3O_4 셀 구조는 한 셀의 폭이 약 50 nm의 폭을 가지는 것을 알 수가 있다.

도 7의 표 1은 상기의 실시 예에 의해 제조한 Fe_3O_4 입자의 공정 및 물성을 나타낸다. 표 1에서 알 수 있듯이 Fe_3O_4 의 전극재료는 불 밀링과 열처리에 의해 결정성과 입자형태 및 입자크기를 조절하는 것이 가능하다.

도 8은 표 1에서 나타낸 제조공정별 Fe_3O_4 분말을 이용한 전극들의 CV (Cycle Voltammogram)의 결과를 나타낸 것이다. 전극은 Fe_3O_4 분말들과 PTFE (Polytetrafluoroethylene)를 90 : 10wt.%로 혼합하여 Ta 메쉬(mesh) 위에 입혀 제조하였으며, 측정은 1M Na_2SO_4 의 수계 전해액 중에서 행하였다. 이 때 전압범위는 0~-0.6V이고 Scan rate는 2mV/sec이었다. 그림에서 (a), (b), (c), (d) 순의 결과는 상기 도 7의 표 1의 No. 1, 2, 3, 4의 공정에 의해 제조한 Fe_3O_4 분말에 대한 결과이다. 미처리 Fe_3O_4 의 분말은 (a)에 도시된 바와 같이, 거의 전기화학적 용량이 나타나지 않고 단위 중량당 용량은 0.7 F/g 이다. 밀링한 Fe_3O_4 분말의 경우[(b)의 그래프]와 밀링 후 열처리한 Fe_3O_4 분말의 경우[(c)의 그래프]에 대한 결과는 20 F/g과 30 F/g으로, 단위중량당 용량의 증가는 입자 미세화에 의한 비표면적의 증가에 의한 것으로 판단할 수 있고, 결정성이 개선되면 용량은 더욱 증가하는 것으로 판단된다. 도 8 (d)의 경우 전압변화에 대한 전류의 변화는 사각형(Rectangular)의 형태를 가지는 것으로부터 전기화학적 커패시터의 전극재료로서 이상적인 거동을 나타냄을 알 수가 있다. 또한 단위중량당 용량은 100 F/g으로 한층 향상된 값을 얻었다.

발명의 효과

이상의 설명에서와 같이, 본 발명에 따른 전기화학 커패시터용 철계 금속산화물 전극재료의 제조방법은 Fe_3O_4 (Magnetite) 전극재료를 종래의 전기화학적 방법이 아닌 불 밀링 및 열처리 방법에 의해 제조하므로, 시간당 제조용량이 많고 재현성이 우수하여 상용성이 뛰어난 장점을 가진다. 또한, 그와 같은 본 발명의 방법에 의해 제조한 Fe_3O_4 전극재료는 불 밀링과 열처리 조건에 따라 전기화학적 특성이 달라지는 효과가 있고, 이 중에서 Fe_3O_4 셀 구조를 가진 분말로 전극을 구성할 경우 우수한 전기화학적 특성과 높은 단위중량당 용량을 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명의 전극재료가 소형 경량의 전기화학적 에너지 저장 장치, 대출력 펄스 파워 및 피크 파워의 부하 평준화용으로 사용될 경우 우수한 성능을 기대할 수 있게 될 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
삭제

청구항 2.

- (a) Fe_3O_4 입자의 미세화에 의한 비표면적의 증대를 위해 Fe 분말과 Fe_3O_4 분말을 혼합하여 밀링을 수행하는 단계;
- (b) 상기 밀링에 의해 제조된 Fe_xO 를 소정 온도에서 열처리하여 Fe와 Fe_3O_4 로 구성된 셀 구조를 만드는 단계; 및
- (c) 상기 Fe와 Fe_3O_4 로 구성된 셀 구조에서 Fe를 제거하여 Fe_3O_4 만의 전극재료를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학 커패시터용 철계 금속산화물 전극재료의 제조방법.

청구항 3.

제2항에 있어서,

상기 단계 (a)에서 Fe_3O_4 분말과 Fe 분말을 혼합함에 있어서 $Fe_3O_4 : Fe = 100-x : x$ (wt%)에서 x는 5~20wt% 범위의 값으로 하는 것을 특징으로 하는 전기화학 커패시터용 철계 금속산화물 전극재료의 제조방법.

청구항 4.

제2항에 있어서,

상기 단계 (a)에서의 혼합 분말에 대한 밀링은 회전 밀, 진동 밀, 공전 밀, 아트리션(attrition) 밀 중의 어느 하나에 의한 밀링이 사용되는 것을 특징으로 하는 전기화학 커패시터용 철계 금속산화물 전극재료의 제조방법.

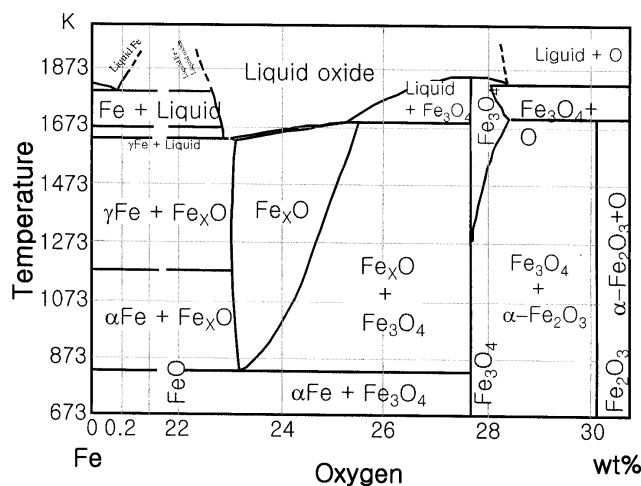
청구항 5.

제2항에 있어서,

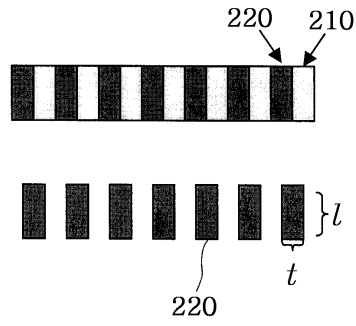
상기 단계 (b)에서 Fe_xO 를 진공 분위기에서 100~570°C의 온도 범위에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 전기화학 커패시터용 철계 금속산화물 전극재료의 제조방법.

도면

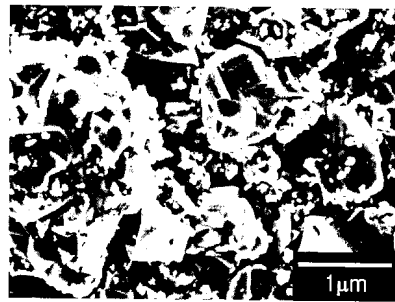
도면1



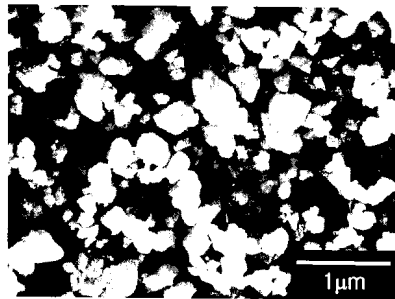
도면2



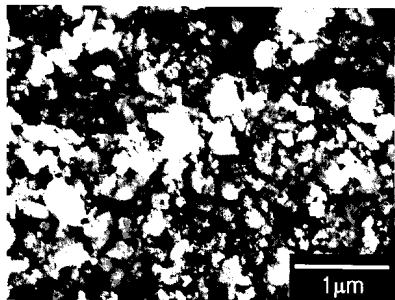
도면3



(a)

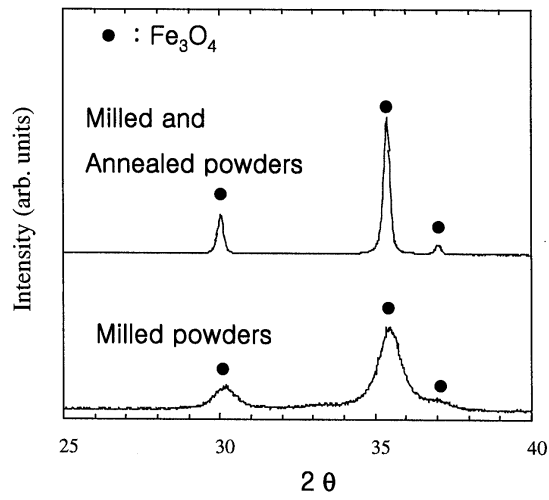


(b)

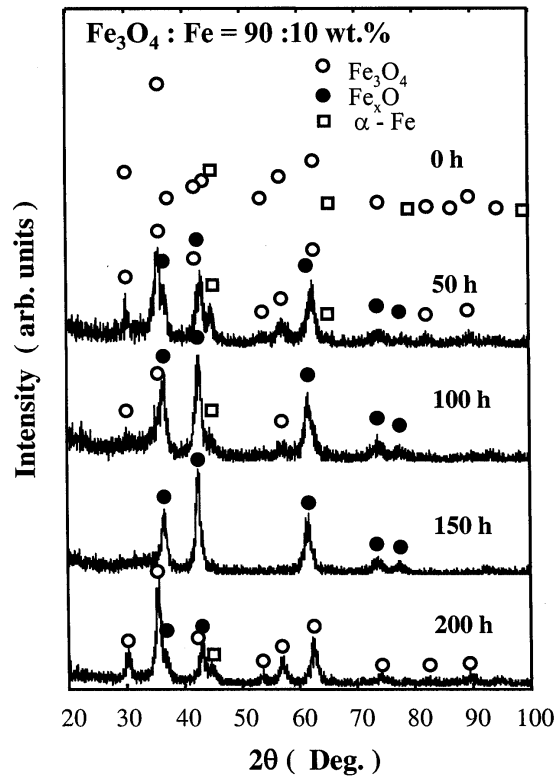


(c)

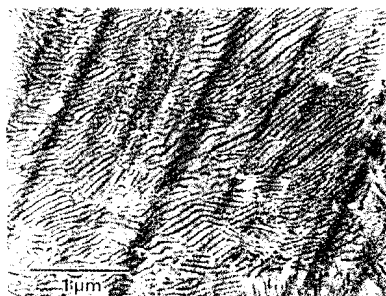
도면4



도면5



도면6



도면7

표 1

No	Process	Crystallinity	Particle size	Shape
1	Untreated Fe ₃ O ₄	○	1~5μm	Random
2	Fe ₃ O ₄ $\xrightarrow{\text{milling}}$ Fe ₃ O ₄	X	200~400 nm	Circle
3	Fe ₃ O ₄ $\xrightarrow{\text{milling}}$ Fe ₃ O ₄ $\xrightarrow{\text{annealing}}$ Fe ₃ O ₄	○	200~400 nm	Circle
4	Fe ₃ O ₄ +Fe $\xrightarrow{\text{milling}}$ Fe _x O $\xrightarrow{\text{annealing}}$ Fe ₃ O ₄ +Fe $\xrightarrow{\text{etching}}$ Fe ₃ O ₄	○	~50 nm	Cell structure

도면8

