쌀밥으로 제조된 활성탄을 사용하는 전기이중층형 슈퍼커패시터 전극의 전기화학적 특성

조 윤^{1,2} · 김용일¹ · 윤재국¹ · 유정준¹ · 윤하나¹ · 김성수² · 김종휘^{1,*}

¹한국에너지기술연구원 효율소재연구본부 에너지저장연구단

²충남대학교 녹색에너지기술전문대학원 녹색에너지기술학과

(2013년 7월 23일 접수 : 2013년 7월 29일 채택)

Electrochemical Characteristics of an Electric Double Layer Supercapacitor Electrode using Cooked-Rice based Activated Carbon

Un Jo^{1,2} Yong-Il Kim¹, Jae-Kook Yoon¹, Jung-Joon Yoo¹, Ha-na Yoon¹,
Sung-Soo Kim², and Jong-Huy Kim^{1,*}

¹Department of Energy Storage Research, Korea Institute of Energy Research, DaeJeon 305-343, Korea

²The Department of Green Energy Technology, Graduate School of Green Energy Technology, Chung-nam National University, DaeJeon, Korea

(Received July 23, 2013 : Accepted July 29, 2013)

초 록

쌀밥을 출발물질로 활용하고 수열합성법과 화학적 활성화를 위한 KOH용액 진공함침 등의 방법으로 제조된 활성탄의 전기이중층 초고용량 커패시터의 전극에 대한 전기화학적 전극특성을 확인하였다. 제조된 활성탄의 물성을 SEM, EDS, XRD, TG, 비표면적, 기공크기 분포 등의 분석을 통해 조사하였다. 또한, 슈퍼커패시터의 전극에 대한 순환전류 측정과 교류 임피던스 측정 실험을 통해 전기화학적 특성을 확인하였다. 수열합성법을 통하여 직경 5~7 μm 인 구형의 탄소 입자를 얻었으며 활성화 온도 800°C로 제조된 활성탄은 비표면적이 1631.8 m^2/g , 기공크기 분포가 0.9~2.1 nm에 집중적으로 분포하였으며, 마이크로 기공체적이 0.6154 cm^3/g 임을 알 수 있었다. 이 활성탄을 사용하여 제작된 전극은 6M KOH 전해액에서 비용량 236 F/g(@5 mV/s), 194 F/g(@100 mV/s), 137 F/g(@500 mV/s)의 우수한 특성을 나타내었다. 충방전 사이클 수명시험 결과, 200 mV/s의 주사속도에서 100,000회 충방전 시험 후에도 초기용량 대비 91.2%의 용량을 유지함을 확인하였다.

Abstract : From the cooked-rice as a raw material, activated carbons throughout a hydrothermal synthesis and vacuum soak of KOH for chemical activation were obtained. Activated carbon electrodes for electric double layer supercapacitors were prepared and electrochemical characteristics were examined. Including the specific surface area by BET method and pore size distribution by NLDFT method, physical properties of activated carbons were investigated by means of SEM, EDS, XRD, and TG analyses. Cycle voltammetry and AC-impedance measurements were conducted to confirm the electrochemical characteristics for the electrodes. From hydrothermal synthesis, 5~7 μm diameters of spherical carbons were obtained. After the activation at 800°C, it was notable for the activated carbon to be the specific surface 1631.8 m^2/g , pore size distribution in 0.9~2.1 nm, and micro-pore volume 0.6154 cm^3/g . As electrochemical characteristics of the activated carbon electrode in 6M KOH electrolyte, it was confirmed that the specific capacitances

*E-mail: kjhy@kier.re.kr

of 236, 194, and 137 F/g at the scan rate of 5, 100, and 500 mV/s respectively were exhibited and 91.2% of initial capacitance after 100,000 cycles at 200 mV/s was maintained.

Keywords : Cooked-rice, Hydrothermal synthesis, Spherical carbon, Activated carbon, Supercapacitor

1. 서 론

슈퍼커패시터는 우수한 출력 특성과 긴 수명, 낮은 유지비용, 신속한 출력 응답특성, 우수한 안정성 등의 특성으로 인하여 보조배터리용 혹은 배터리의 대체용으로 사용될 수 있다. 슈퍼커패시터는 크게 전기이중층 커패시터(EDLC: Electrochemical Double Layer Capacitor)와 유사 커패시터(Pseudo-capacitor)로 구별한다. 그 중에서 EDLC는 전기이중층 축전원리를 이용해 전하를 저장하는 방식이며, Pseudo-capacitor는 EDLC와는 다르게 전극과 전해질 이온의 계면에서 일어나는 매우 빠르고 가역적인 산화-환원 반응에 의해 전하를 저장하는 방식이다.

EDLC의 활성물질로 사용되는 활성탄은 비표면적이 크고 전기 전도도가 우수하며 이온의 정전기적 흡착 반응으로만 작용하기 때문에 긴 수명 특성을 보여준다. 현재 상용화된 EDLC용 활성탄의 대부분은 그 출발물질로써 피치, 코크스, 고분자 레진, 야자 껍질 등을 사용하고 있다. 최근 들어, 다양한 종류의 바이오물질을 이용한 활성탄 연구가 활발히 진행 중이며, 감자전분,¹⁾ 균류,²⁾ 옥수수,³⁾ Celtuce 잎,⁴⁾ 마⁵⁾ 등을 이용하여 EDLC용 활성탄 제조기술에 대한 보고가 발표되고 있다. 활성탄의 물리적, 전기화학적 특성은 출발 물질에 의해 다양하게 나타나며 또한 실험과정에 따라 결정구조, 기공구조, 다공성 탄소 입자의 표면 작용기 등도 다양하게 나타난다.⁶⁾

본 논문에서는 EDLC형 초고용량 커패시터의 전극으로 사용되는 활성탄의 출발물질을 국내에서 쉽게 얻을 수 있는 물질로 대체하기 위하여, 탄소(C), 수소(H), 산소(O) 만으로 구성되어 있어서 고순도의 탄소를 제조할 수 있는 바이오 물질의 하나인 쌀밥을 이용하였다. 버려지는 쌀밥(잔밥)을 EDLC용 초고용량 커패시터 전극소재인 활성탄으로 제조하면, 기존 활성탄의 새로운 대체 방안 및 고부가가치 소재 활용 방안이 될 수 있다. 일반적으로 쌀밥은 70% 이상의 전분과 그 외 단백질, 지방, 비타민, 무기질 등으로 구성되어 있다⁷⁾. 주성분인 전분은 주로 직쇄(linear chain)로 이루어진 아밀로오스 20%와 측쇄(branched chain)를 가진 아밀로펙틴 80%로 구성되어져 있다고 알려진다.^{8,9)}

EDLC 용량 발현에 적합한 활성탄을 제작하기 위해서는 먼저 활성탄 표면의 기공들이 균일하게 잘 형성

되어야 하는데 활성화 공정 전의 탄소 입자가 구형의 형태를 띠고 있다면 활성화 후에는 균일한 기공을 더 많이 형성할 수 있을 것이다. C. Yao¹⁰⁾과 M. Zhang¹¹⁾ 등은 수열합성을 통해 구형의 균일한 탄소 입자를 형성한 논문이 보고된 바 있다.

따라서 본 연구는 쌀밥을 출발물질로 하여 수열합성과 활성화 과정을 통해, EDLC의 용량 발현에 적합한 활성화 온도를 알아보고 이때의 활성탄 물성과 전기화학적 전극 특성을 알아보고자 한다.

2. 실 험

2.1. 원료 물질 및 활성탄 제작

실험에 사용된 쌀밥은 수분 60~64 wt%를 포함하는 잔밥(식후 남은 밥)이다.

활성탄을 만드는 공정으로써, 먼저 잔밥 150 g과 3 차 증류수 1500 mL를 수열합성 반응기에 넣고 48시간 동안 195°C로 반응시켜 구형의 탄소 입자를 형성시켰다. 이렇게 얻어진 탄소 입자를 끓는 물로써 수차례 세척을 반복한 후 여과하여 120°C에서 12시간 동안 건조하여 구형의 탄소 입자 분말 약 20 g을 얻었다.

위와 같이 얻어진 탄소 입자 분말 6 g을 12M KOH 용액에 1시간 동안 진공흡침 시킨 후 12시간 동안 교반시켜 주었다. 교반이 끝난 탄소-KOH 혼합 용액을 여과하고 120°C에서 12시간 진공건조를 실시하였다. 건조된 탄소-KOH 혼합 분말의 중량은 약 11 g으로 측정되었다. 활성화 온도에 따른 특성 변화를 확인하기 위하여 질소 분위기(90 cc/min)의 관상로(tube furnace)에서 각각 600, 700, 800, 900, 1000°C의 온도로 1시간 동안 활성화시켰다. 이 과정에서 KOH와 탄소의 활성화 반응은 다음의 식(1)~(6)과 같이 표시할 수 있다.¹²⁾

위의 식(1)과 같이 KOH는 K₂O로 탈수화 되며,^{10,11)}

식(6)과 같이 K_2O 는 C와 반응하여 나노크기의 기공의 형성에 직접적인 영향을 주는 것으로 보고된 바 있다.¹²⁾

활성화 열처리가 종료된 탄소 분말을 100°C로 끓인 3차 증류수로써 수차례 반복 세척하고 여과하고 120°C에서 12시간 진공건조하여 활성탄을 얻었다. 활성화 온도를 600°C에서 1000°C로 증가시키에 따라, 활성화 이전의 탄소 입자 분말 중량에 대한 활성화 후 얻어진 활성탄 중량 비율 즉, 활성화 수율(yield)은 58.7%에서 33%로 감소하였다.

2.2. 전극의 제조

제조된 활성탄의 전기화학적 전극특성을 확인하기 위하여 전극시험(cell test)용 작업전극(working electrode)을 제작하였다. 앞에서와 같이 얻어진 활성탄 83 wt%을 비롯하여 Super-p 10 wt%, 폴리비닐리덴플루오르(PVDF, Polyvinylidene fluoride) 7 wt%를 혼합하여 slurry를 제조하고, 이를 두께 280 μm 이고 면적 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 인 니켈폼(nickel foam) 집전체에 코팅하였다.

2.3. 제조된 활성탄의 물리적 특성 및 전기화학적 전극특성 분석

활성화 온도를 달리하여 제조된 각각의 활성탄들의 표면 형태와 조성을 확인하기 위해 SEM (Scanning Electron Microscopy, Hitachi S-4800)과 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석을 하였으며, XRD (X-Ray Diffraction, Brunker AXS D8 ADVANCE) 분석을 통해 활성탄의 결정화 진행 상태를 확인하였다. 또한 활성탄의 비표면적과 기공크기 분포를 확인하기 위해 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 및 NLDFT (Non-Localized Density Functional Theory) 해석방법으로 분석하였다. 이때 장비는 액체 질소(77K)를 사용하는 BELSORP-max(BEL Japan Inc.)를 활용하였다. 수분 및 휘발물질 등의 존재를 확인하기 위해 열에 의한 질량 변화를 측정할 수 있는 TGA (Thermogravimetric analysis, TG-DTA/DSC, SETARAM Labs-ys™) 분석을 진행하였다.

위와 같이 제조된 활성탄의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 앞서 제작된 작업전극을 6M KOH에 진공침전한 후 30분 동안 유지하여 전극 내부까지 전해질이 충분히 침투하도록 처리하였다. $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 의 니켈폼과 MSC-30 활성탄을 이용해 제조된 상대전극과 Hg/HgO(1M NaOH)의 기준전극을 이용한 3전극 시스템을 구성하고 Potentio Stat(Versastat³-200, Princeton Applied Research)을 사용하여 순환전류(CV: Cyclic Voltammetry) 측정실험과 10 mHz~100 kHz의 범위에서 amplitude 10 mV의 조건으로 6M KOH 전해액에서 교

류 임피던스(AC-impedance) 측정실험을 수행하였다. 충방전 사이클 수명 시험을 위하여 3전극 시스템에서 주사속도(scan rate)를 200 mV/s로하여 반복된 CV 측정을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄의 물성

195°C에서 48시간 동안 수열합성된 탄소의 표면의 SEM 사진과 활성화 온도를 600°C에서 1000°C까지 100°C씩 달리하여 제조된 활성탄 표면의 SEM 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 쌀밥의 수열합성반응으로 제조된 탄소 입자를 R-H로 표기하였으며 R-H-X의 X는 600°C에서 1000°C까지의 활성화 온도를 표기한 것이다. 수열합성에 의해 비교적 매끄러운 표면과 직경 5~7 μm 크기를 가지는 구형의 탄소 입자가 제조되었음을 확인할 수 있었다. 활성화 온도 600°C의 경우 기공 발달이 충분히 이루어지지 않은 것으로 보이며 700°C에서는 600°C의 경우 보다는 기공 발달이 더 진

Fig. 1. (a) Rice-hydrothermal reacted carbon(non-activated), (b) Activated carbon at 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 900°C and (f) 1000°C, respectively.

Table 1. EDS properties of the activated carbons

Sample	Atomic %			
	C	O	K	C/O
R-H-600	72.65	26.77	0.58	2.713
R-H-700	74.35	25.65		2.898
R-H-800	85.46	14.54		3.482
R-H-900	87.15	12.85		6.782
R-H-1000	89.13	10.87		8.199

행되었으나 기공의 크기가 균일하지 않은 것으로 보인다. 800°C의 경우 기공의 크기가 상당히 균일해 졌으나 900°C가 되면 수십~수백nm 크기의 기공들도 불규칙하게 형성된 것을 알 수 있다. 1000°C가 되면 이러한 크기의 기공들은 보이지 않고 매우 균일한 기공이 분포한 것을 볼 수 있다.

활성화 온도 변화에 따른 각 활성탄들의 원소조성을 확인하기 위하여, EDS 분석을 통해 포함되어 있는 원소의 atomic% 비율을 Table 1에 나타내었다. R-H-600의 경우 탄소, 산소, 칼륨의 조성으로 이루어져 있으며 R-H-700에서 R-H-1000°C까지의 활성탄들은 탄소와 산소로만 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. 이는 600°C의 경우, 칼륨이 완전히 제거 될 수 있는 충분한 반응 온도가 아니었기에 칼륨이 잔류되어 있는 것으로 생각된다. 또한 활성화 온도가 증가할수록 탄소/산소의 비(C/O)가 R-H-600의 경우 2.713에서 R-H-1000은

Fig. 2. XRD patterns of the activated carbons(R-H-600~1000) and non-activated carbon(R-H).

8.199로 점차 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 2는 활성탄의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 제조된 활성탄의 경우 2 θ 값이 낮아짐에 따라 기저 스펙트럼(base spectrum)의 세기(intensity)가 증가하는 경향을 보이는데 이는 무정형(amorphous) 탄소 구조의 전형적인 경향이다. 하지만 900°C이상의 활성화 온도에서 (002), (100)의 피크들이 점차 뚜렷이 나타나기 시작한다. 특히 약 2 θ =25°에서 나타나는 (002) 피크는 무정형 구조의 탄소가 결정화를 위한 재정렬을 시작하는 것으로 해석된다. W. Zhang¹³⁾이 보고한 바와 같이 900°C이상의 활성화 온도에서 제조된 활성탄의 경우, 고온의 활성화 온도에 의해 결정화도(crystallinity)가 증가하는 경향과 일치한다.

기체 질소압력에 대한 활성탄의 등온흡착곡선(isotherm)을 Fig. 3에 나타내었다. 매우 낮은 상대압력에서의 흡착량의 증가는 일반적으로 마이크로(micro) 기공에 의해, 약 0.4이상의 높은 상대압력에서의 흡착은 메조(meso) 크기 이상의 기공에 의해 일어나는 것으로 보고된 바 있다.¹⁴⁾ 본 연구에서 제조된 활성탄의 경우, 활성화 온도 800°C까지는 마이크로 기공과 메조 기공의 발달이 있으나, 900°C, 1000°C까지 온도를 증가시키면 오히려 마이크로 기공은 다소 감소하고 메조 기공이 증가하는 경향을 가짐을 짐작할 수 있다.

활성탄의 비표면적을 알아보기 위해 BET 해석방법으

Fig. 3. N₂ sorption isotherms for the activated carbons(R-H-600~1000) and non-activated carbon(R-H).**Table 2.** Porosity characteristics of the activated carbons

Sample	BET (m ² /g)	Micropore Vol. (cm ³ /g)	Total pore Vol. (cm ³ /g)	Micro/total pore vol.	Micro/meso+macro pore Vol.
R-H-600	874.91	0.319	0.7259	0.4394	0.7839
R-H-700	1145.9	0.4196	0.8419	0.4983	0.9936
R-H-800	1631.8	0.6154	1.267	0.4857	0.9444
R-H-900	1538.1	0.5599	1.4491	0.3863	0.6296
R-H-1000	1599.5	0.5837	1.4687	0.3974	0.6595

*Herein, micro-pore diameters defined as $d < 2$ nm was applied to BJH method.

로 산출한 비표면적과 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 해석방법으로 산출한 기공체적의 결과를 Table 2에 나타내었다. 600°C에서 800°C까지의 활성화 온도에서 형성된 활성탄의 경우 전체 기공에 대한 마이크로(기공 직경 $d < 2$ nm; BJH 해석방법 기준) 기공의 체적이 각각 0.4394, 0.4983, 0.4857로써 마이크로 기공 체적이 전체 기공 체적의 절반에 가까운 높은 값을 유지하고 있으나, 900°C, 1000°C의 활성화 온도에서는 각각 0.3863, 0.3974로 전체 기공 체적에 대해 마이크로 기공 체적이 차지하는 비율이 줄어든 것을 확인하였다. 비표면적은 600°C에서 800°C까지 활성화 온도가 증가함에 따라 874.91 m^2/g 에서 1631.8 m^2/g 로 크게 증가하였으나 900°C와 1000°C에서는 각각 1538.1 m^2/g , 1599.5 m^2/g 로 800°C의 비표면적보다 약간 감소된 비표면적을 가진다. 또한 활성화 온도를 증가시킴에 따라 마이크로 기공 체적의 변화는 비표면적의 변화와 동일한 경향을 보이지만, 전체 기공 체적은 계속 증가하는 경향을 보였다.

이로써, 등온흡착곡선으로부터 짐작한 바와 같이, 활성화 온도를 증가시킴에 따라 마이크로 기공은 다소 감소하고, 메조 기공이 많이 발달한 것을 확인할 수 있다. 본 연구에서는 활성화 온도 800°C에서 제조된 활성탄이 최대의 비표면적 1631.8 m^2/g 을 얻었으며 0.6154 cm^3/g 의 가장 큰 마이크로 기공 체적 값을 가지고 있어, 상대적으로 가장 큰 비용량을 얻을 수 있을 것으로 예상할 수 있었다.

활성탄의 기공크기 분포를 더 자세히 알아보기 위해 마이크로 크기와 메조 크기에 걸친 기공의 분포를 알 수 있는 NLDFT 해석방법을 이용하여 Fig. 4에 나타내 보았다. 600°C에서 형성된 활성탄의 경우 0.9~1.4 nm 범위에서 평균 1.24 nm의 작은 기공이 집중적으로 분포가 되었으며, 700°C의 경우 1.09~1.4 nm, 1.4~1.7 nm 범위에서 기공이 분포하는 것을 보였다. 800°C의 활성화 온도에서는 0.9~2.1 nm 직경의 기공이 집중적으로 분포하였다. 활성화 온도 900°C의 경우 0.9~1.4 nm와 1.4~3.6 nm의 기공 분포를 보였으며, 1000°C의 활성화 온도에서는 0.9~6.0 nm까지 폭 넓은 기공 분포를 보였다. 700°C와 900°C의 경우 기공크기 분포가 두 개의 피크로 나타나는데 기공이 발달하는 과정에서 탄소 구조의 재정렬과 함께 일어나는 현상의 하나로 여겨진다.

각각의 활성탄에 대하여 100°C에서 1000°C까지의 온도 증가에 따른 질량 변화를 알아보기 위한 TG 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 정확한 질량 변화를 알기 위해 120°C, 질소분위기에서 1시간 건조시켜 수분을 제거 하였고, 상온으로 다시 감은 후 100°C부터 1000°C까지 10°C/min의 승온 속도로 측정하였다. 수열합성만을 거친 시료의 경우, 충분히 높은 온도에서 탄화가 완전히 이뤄지지 않은 상태이기 때문에 온도

Fig. 4. Pore size distribution by NLDFT analysis method.

Fig. 5. TG analysis of the activated carbons.

증가에 따른 질량의 감소가 가장 크게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 하지만 활성화 온도 600°C에서부터 1000°C까지 활성화 시킨 시료의 경우, 활성화 온도가 높은 시료일수록 질량 감소가 더욱 완만해지는 경향을 보였다. 높은 활성화 온도일수록 탄화가 완전히 이루어져 TG 측정시에 질량 감소가 적은 것으로 보인다. 활성화 시키지 않은 시료에 대해서 보다 자세히 살펴보면, 200°C까지는 수분제거에 의한 질량 변화를 나타내며, 200~450°C까지는 탄수화물의 분해에 의한 질량 감소, 450°C이상의 온도에서는 유기분자내의 탄소 이외의 원소가 제거되는 탄화 과정에 의한 질량 감소가 있음을 R. Wang¹⁵⁾이 보고한 바 있다.

3.2. 활성탄 전극의 전기화학적 특성

전극 활물질인 활성탄과 전해질의 계면에서의 반응 및 전기화학적 특성을 알아보기 위해, 각각의 활성화 온도에서 제조된 활성탄을 이용하여 전극을 제작하고 6M KOH 전해액에 진공함침 후 3전극을 이용한 주사속

Fig. 6. Cyclic voltammograms for the activated carbon electrodes at different scan rate; (a) 5 mV/s, (b) 50 mV/s, (c) 100 mV/s, (d) 500 mV/s in 6 M KOH.

도전류 시험 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이때의 순환 전류 시험은 모두 $-1.0 \sim -0.1$ V (vs. Hg/HgO)의 전위창에서 측정되었으며, 설정한 전위창의 범위가 적합한지를 확인하기 위해 대표적으로 800°C 활성화 전극에 대한 전하량-전위(Q-E) 곡선을 통해 확인하여 Fig. 7에 나타내었다. 각각의 주사속도에서 1회 순환한 후의 전하량이 순환이전 초기의 전하량의 값으로 재현됨을 확인하므로써 설정된 전위가 적정함을 확인할 수 있었다.¹⁶⁾

커패시터의 종류와 상관없이 모든 커패시터는 축전된 전하량변화(Q)와 전압변화(V)가 일정한 비례 관계를 갖으며 그 비례 값을 축전용량(C, capacitance)이라고 하며, 패러드(Farad, [F])으로 단위를 표시한다.

순환전류시험에서 5~500 mV/s의 주사속도로 측정하였으며 측정된 순환전류 곡선으로부터 축전용량(C)은 아래의 식(7)를 통해 얻어 진다.

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V} = \frac{\int i dt}{\Delta V}, \text{ 여기서 } i \text{는 총 · 방전 전류} \quad (7)$$

Fig. 6에서 보는 바와 같이 순환전류 곡선들 중 800°C의 이상의 온도에서 활성화된 활성탄들의 경우는 600°C, 700°C로 활성화된 활성탄에 비해 빠른 주사속도에서도 EDLC가 갖는 이상적인 형태인 직사각형의 형태를 비교적 잘 유지하고 있음을 보여주고 있다. 그 중에서도 800°C의 활성탄의 경우 다른 온도에서 활성

Fig. 7. Q-E curves of the R-H-800 electrode at scan rates from 5 mV/s to 500 mV/s in 6 M KOH.

화된 활성탄과 비교하여, 5 mV/s에서 100 mV/s까지 직사각형의 형태를 잘 유지할 뿐만 아니라 가장 큰 전류 값을 보여주고 있다. 5 mV/s에서 50 mV/s까지의 각각의 주사속도에서 R-H-800이 갖는 순환전류 곡선 변화를 Fig. 8에 나타내었다.

또한 활성화 온도가 다른 전극들에 대하여 주사속도에 따른 비용량(specific capacitance) 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 가장 높은 비용량 특성을 보인 800°C의 경우, 5 mV/s의 느린 주사속도에서 약 236 F/g을 보였

Fig. 8. Cyclic voltammograms for the R-H-800 electrode at various scan rates in 6 M KOH.

Fig. 9. Specific capacitance variations of the activated carbon electrodes with respect to scan rates in 6 M KOH.

을 뿐만 아니라 500 mV/s의 빠른 주사속도에서도 약 137 F/g을 보였다. 이는 주사속도가 빨라지면서 전해질 이온들이 마이크로 기공 안으로의 침투가 원활히 하지 못해 용량 발현에 기여하지 못하고, 전해질 이온들의 침투가 용이한 메조 기공만이 용량 발현에 기여하기 때문인 것으로 사료된다.

600°C에서부터 1000°C까지 활성화 온도가 증가할수록 용량 발현에 유효한 크기의 기공이 증가하면서 주사속도에 따른 비용량의 감소율이 점차 줄어드는 경향을 보인다. 특히, 상대적으로 큰 기공들이 많이 형성된 900°C와 1000°C의 경우, 활성탄소의 C/O 비율의 증가에 따라 전기전도도가 증가하였고 빠른 주사속도에서도 이온들이 기공 안으로의 이동과 흡탈착이 용이하여 낮은 주사속도에서와 큰 차이가 없는 용량특성을 유지하는 것으로 사료된다.

Fig. 10. AC-Impedance of the activated carbon electrodes in 6 M KOH.

Fig. 10은 전극의 교류 임피던스를 주파수에 따라 실수항(저항: resistance)과 허수항(유도저항: reactance)의 임피던스로 도시한 Nyquist plot이다. 유도저항(허수항)이 0 일때의 저항(실수항) 값을 등가직렬저항(ESR, equivalent series resistance)이라 하며 전극의 내부저항과 전해질의 저항을 포함한 직렬요소들의 저항을 의미한다. 일반적으로 고주파 영역에서는 전극과 전해질 계면에서의 전하전달(charge transfer)에 의한 저항이 지배적이고, 낮은 주파수 영역에서의 직선 부분은 전해질의 확산에 의한 저항이 지배적이라 알려져 있다¹⁷⁾.

활성화 온도가 높아질수록 탄소 구조의 결정화가 진행되면서 활성탄소의 전도도가 향상되고 기공의 크기가 증가하며 낮은 주파수영역에서 확산에 의한 저항이 감소하여 교류임피던스의 기울기가 점차 90° 가깝게 개선됨을 확인하였다.

식(8)은 교류 임피던스의 절대값($|Z|$) 및 실수항의 저항(Z')과 주파수(f) 값으로 표시되는 복소용량(complex capacitance)의 허수항에 해당하는 용량(C_{im}) 관계식이다¹⁸⁾.

$$C_{im} = \frac{Z'}{2\pi f|Z|^2} \quad (8)$$

교류 임피던스 측정을 통하여 얻어지는 각 주파수에서의 값을 식(8)에 적용하여 Fig. 11과 같은 용량 변화 곡선을 구하였다. 용량(C_{im})의 최대값을 갖는 주파수(f)를 응답주파수(response frequency)라고 하며 그 역수는 응답시간(response time)으로 환산된다. R-H-600의 경우는 응답시간을 확인할 수 없으나, R-H-700은 50초, R-

Fig. 11. Comparison of response time for the activated carbon electrodes in 6M KOH.

Fig. 12. Cycle-life characteristic; capacitance retention of R-H-800 electrode at the scan rate of 200 mV/s in 6M KOH.

H-800은 3.3초, R-H-900은 1초 그리고 R-H-1000은 0.6초의 응답시간을 갖는 것을 확인할 수 있다. 이로써 활성화 온도가 높아질수록 활성탄 전극의 출력특성이 우수해지는 것을 확인하였다.

전극의 충방전 사이클 수명 시험을 위하여 200 mV/s의 주사속도로써 100,000회 충방전을 반복하여 Fig. 12에 나타내었다. 50,000회 충방전시 초기용량의 92%, 100,000회 충방전시 91.2%로써 안정된 용량 특성을 유지하였으므로 우수한 사이클 수명특성을 갖는 것을 확인하였다.

4. 결 론

전기이중층형 슈퍼커패시터의 핵심 전극소재인 활성탄의 출발물질로써, 국내에서 손쉽게 얻을 수 있으며, 탄소, 수소, 산소만으로 구성되어 고순도의 탄소를 제조할 수 있는 쌀밥을 이용하였다. 수열합성을 통해 직경 5~7 μm 인 구형의 탄소 입자를 제조하였다. 이렇게

제조된 구형의 탄소 입자를 12M KOH 용액에 진공함침하고 여과 및 건조 과정을 거친 후 600~1000°C까지 활성화 온도를 변화시키며 활성탄을 제조하였다. 활성화 온도가 올라갈수록 활성탄의 전체 원소 중 탄소 원소의 비율이 점차 증가함을 확인하였고 XRD를 통하여 활성화 온도의 증가에 따라 무정형구조로부터 결정화가 시작되는 재정렬이 진행됨을 알 수 있었다. 800°C까지는 마이크로 기공과 메조 기공이 함께 형성되다가 900°C와 1000°C에서는 마이크로 기공이 다소 감소하고 메조 기공이 많이 형성되었음을 확인하였다. 800°C 활성화 온도에서 형성된 활성탄이 1631.8 m^2/g 의 큰 비표면적을 보였다. 이때 NLDFT법으로 얻어진 기공크기의 분포는 0.9~2.1 nm의 범위에서 집중적으로 분포하였다.

800°C로 활성화된 활성탄 전극에 대한 6M KOH 전해액에서의 전기화학 특성 실험 결과로써 237 F/g (@5 mV/s), 194 F/g (@100 mV/s), 137 F/g (@500 mV/s)의 큰 비용량과 3.3초의 응답시간 특성을 확인하였다. 아울러, 활성화 온도를 900°C 및 1000°C로 증가시킨 활성탄 전극의 경우에는 활성탄의 마이크로 기공이 감소하고 메조 기공이 더 발달하게 되어, 800°C 경우보다 비용량은 작았으나 주사속도가 500 mV/s까지 크게 증가하여도 비용량의 감소경향 기울기가 매우 완만하였고 응답시간이 각각 1초 및 0.6초로써 매우 우수한 출력특성을 갖는 것을 확인하였다. 가장 큰 비용량을 보인 활성화 온도 800°C의 활성탄 전극을 이용하여 주사속도 200 mV/s에서 100,000회의 충방전 사이클 수명 시험을 진행한 결과 초기 용량의 91.2%를 유지함을 확인하였다.

본 연구를 통하여, 쌀밥을 원료로 하여 전술한 방법으로 제조된 활성탄은 전기이중층 슈퍼커패시터 전극 소재로써 우수한 특성을 가지는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 에너지자원기술 연구개발사업과 산업기술연구회 협동 연구사업의 일환으로 연구비 지원을 받아 수행되었음을 밝히며 이에 감사드립니다.

References

1. S. Zhao, C. Y. Wang, M. M. Chen, J. Wang, Z. Q. Shi, 'Potato starch-based activated carbon spheres as electrode material for electrochemical capacitor' *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **70**, 1256 (2009).
2. H. Zhu, X. L. Wang, F. Yang, X. R. Yang, 'Promising Carbons for Supercapacitors Derived from Fungi' *Adv. Mater.*, **23**, 2745 (2011).
3. M. S. Balathanigaimani, W. G. Shim, M. J. Lee, C. Kim, J. W. Lee, H. Moon, 'Highly porous electrodes from

- novel corn grains-based activated carbons for electrical double layer capacitors' *Electrochem. Commun.*, **10**, 868 (2008).
4. R. Wang, P. Wang, X. Yan, J. Lang, C. Peng, Q. Xue, 'Promising Porous Carbon Derived from Celutce Leaves with Outstanding Supercapacitance and CO₂ Capture Performance' *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 5800 (2012).
 5. H. Wang, Z. Xu, A. Kohandehghan, Z. Li, K. Cui, X. Tan, T. J. Stephenson, C. K. King'ondou, C. M. B. Holt, B. C. Olsen, J. K. Tak, D. Harfield, A. O. Anyia, D. Mitlin, 'Interconnected Carbon Nanosheets Derived from Hemp for Ultrafast Supercapacitors with High Energy' *ACS nano*, **7**, 5131 (2013).
 6. W. Shen, Z. Li, Y. Liu, 'Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon' *Recent Patents on Chemical Engineering*, **1**, 27 (2008).
 7. J. S. Choe, H. H. Ahn, H. J. Nam, 'Comparison of Nutritional Composition in Korean Rices' *J. Korean Soc. Food Sci Nutr*, **31**, 885 (2002).
 8. K. J. Kang, K. Kim, S. K. Kim, 'Relationship between molecular structure of rice amylopectin and texture of cooked rice' *Korean J. Food Sci and Technol*, **27**, 105 (1995).
 9. K. J. Kang, K. Kim, S. K. Kim, 'Structure and Properties of Starch on Rlce Variety' *J. Korean Soc Food Nutr* **24**, 684 (1995).
 10. C. yao, Y. Shin, L. Wang, C. F. Windisch, Jr., W. D. Samuels, B. W. Avey, C. Wang, W. M. Risen, Jr., and G. J. Exarhos, 'Hydrothermal Dehydration of Aqueous Fructose Solutions in a Closed System' *J. Phys. Chem. C*, **111**, 15141 (2007).
 11. M. Zhang, H. Yang, Y. Liu, X. Sun, D. Zhang, and D. Xue, 'First identification of primary nanoparticles in the aggregation of HMF' *Nanoscale Reaserch Letters*, **7**, 38 (2012).
 12. J. Romanos, M. Beckner, T. Rash, L. Firlej, B. Kuchta, P. Yu, G. Suppes, C. Wexler, P. Pfeifer, 'Nanospace engineering of KOH activated carbon' *Nanotechnology*, **23**, 015401 (2012).
 13. W. Zhang, Z. Huang, G. Cao, F. Kang, Y. Yang, 'A novel mesoporous carbon with straight tunnel-like pore structure for high rate electrochemical capacitors' *J. Power Sources*, **204**, 230 (2012).
 14. H. J. Yoon, C. H. Lee, J. D. Lee, 'The electrochemical characteristics of EDLC with various activated carbons' *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, **28**, 225 (2011).
 15. R. Wang, P. Wang, X. Yan, J. Lang, C. Peng, Q. Xue, 'Promising Porous Carbon Derived from Celutce Leaves with Outstanding Supercapacitance and CO₂ Capture Performance' *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 5800 (2012).
 16. J. H. Kim, 'Fundamentals of Supercapacitor Technology' *E. Chem Magazine*, 3, 14, *J. Korean Electrochem. Soc.*, (2012).
 17. A. Lasia, 'Electrochemical Impedance Spectroscopy and its applications', *Modern Aspects of Electrochemistry*, B. E. Conway, J. Bockris, and R. E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **32**, 143 (1999).
 18. J. H. Jang, S. M. Oh, 'Complex Capacitance Analysis of Impedance Data and its Applications' *J. Korean Electrochem. Soc.*, **13**, 223 (2010).