활성탄의 후 처리에 의한 EDLC 전극재의 전기화학 성능 개선

이은지 · 권순형 · 최푸름 · 정지철 · 김명수[†]

명지대학교 화학공학과

Electrochemical Performance of Activated Carbon Electrode Materials with Various Post Treatments for EDLC

Eunji Lee, Soon Hyung Kwon, Pooreum Choi, Ji Chul Jung and Myung-Soo Kim[†]

Department of Chemical engineering, Myongji University Yongin 449-728, Korea

(2014년 4월 4일 접수: 2014년 5월 13일 최종수정: 2014년 5월 14일 채택)

Abstract Commercial activated-carbon used as the electrode material of an electric double-layer capacitor (EDLC) was post-treated with various acids and alkalis to increase its capacitance. The carbon samples prepared were then heat-treated in order to control the amount of acidic functional groups formed by the acid treatments. Coin-type EDLC cells with two symmetric carbon electrodes were assembled using the prepared carbon materials and an organic electrolyte. The electrochemical performance of the EDLC was measured by galvanostatic charge-discharge, cyclic voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy. Among the various activated carbons, the carbon electrodes (CSsb800) prepared by the treatments of coconut-shell-based carbon activated with NaOH and H₃BO₃, and then heat treated at 800 °C under a flow of nitrogen gas, showed relatively good electrochemical performance. Although the specific-surface-area of the carbon-electrode material (1,096 m²/g) was less than that of pristine activated-carbon (1,122 m²/g), the meso-pore volume increased after the combined chemical and heat treatments. The specific capacitance of the EDLC increased from 59.6 to 74.8 F/g (26 %) after those post treatments. The equivalent series resistance of EDLC using CSsb800 as electrode was much lower than that of EDLC using pristine activated carbon. Therefore, CSsb800 exhibited superior electrochemical performance at high scan rates due to its low internal resistance.

Key words electrode double layer capacitor, activated carbon, organic electrolyte, acid and alkali treatment, heat treatment.

1. 서 론

최근 친환경적인 에너지 개발의 중요성과 휴대용 전자 기기와 전기 자동차 등 초고용량의 에너지를 출력할 수 있는 에너지 저장 장치의 필요성이 부각되고 있다. 슈퍼커패시터(super-capacitor)는 낮은 내부저항과 고출력 특성으로 스마트 그리드 및 신재생 에너지 분야에 있어 가장 적합한 에너지 저장 장치이다. 슈퍼커패시터에는 전기 이중층 커패시터(EDLC, electric double layer capacitor), 유사 커패시터(pseudo-capacitor), 하이브리드 커패시터(hybrid-capacitor)가 있다. 전기이중층 커패시터는 이미 상업화에 성공하여 에너지 밀도 20 Wh/kg, 출력밀도 3 kW/

kg 까지 상용화 되어 적용되고 있으며 전기이중층 커패시터의 에너지 밀도 향상을 위해 정전용량을 높이려는 연구가 진행되고 있다.¹⁻⁴⁾

정전용량을 높이기 위해 슈퍼커패시터의 전극 물질로 전기 전도성과 순도가 높고 안정한 탄소재료를 주로 사용하며, 탄소재료 중 활성탄의 비표면적을 높이거나 전기 이중층을 형성하는데 도움이 주는 세공 크기의 비율을 높이려는 화학적 활성화 방법이 활발히 연구되고 있다.⁵⁻⁷⁾ 화학적 활성화법에 의해 제조된 활성탄은 활성화 공정 후 세척 및 약품 회수 등 복잡한 처리공정으로 인해 제조원가와 판매가격이 높아지므로 물리적 활성화와 간단한 후 처리로 저가형 전극재를 개발하는 방법도 연

[†]Corresponding author

E-Mail : myungkim@mju.ac.kr (M.-S. Kim, Myongji Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

구되고 있다.^{8,9)} 수증기 활성화법의 경우 가격이 저렴하지만 정전용량이 매우 작은 단점을 가지고 있다. 따라서 수증기 활성화법으로 제조된 상용활성탄에 간단한 후처리를 하여 전기이중층 커패시터의 전극재로서 정전용량을 높이려는 연구가 진행되었다. 상용활성탄인 야자각 활성탄과 석탄계 활성탄에 불순물이 존재하고 간단한 산처리를 통해 불순물을 제거하고, 그 자리에 생성된 산성 작용기를 열처리로 제어하면, 용량 및 사이클 특성을 크게 향상시킬 수 있었다.¹⁰⁾ 또한, Lim 등은 EDLC용 상용활성탄(MSP-20, Kansai Coke & Chemicals Co.)에 NF_3 가스를 사용하여 전기화학적 특성을 향상시키는데 도움이 되는 질소 및 불소 작용기를 도입시켜 활성탄 전극의 정전용량을 효과적으로 증가시킴을 확인하였다.¹¹⁾ 그리고 Jung 등은 같은 상용활성탄(MSP-20)을 봉산으로 표면처리를 하여 $\text{O}=\text{C}$ 관능기의 비율, 비표면적 및 기공부피를 증가시켜 전기화학적 특성 향상에 도움이 된다는 것을 밝혔으며 미처리한 원료에 비해 정전용량이 증가하는 것을 보여주었다.¹²⁾

본 연구에서는 저가의 중저용량 커패시터 전극재의 개발을 목적으로 상용활성탄인 석탄계 활성탄과 야자각 활성탄에 여러 가지 산, 알칼리 처리 및 적절한 열처리를 통해 불순물을 제거하고, 표면 관능기의 제어 및 비표면적과 세공부피를 증가시켜 EDLC전극재에 적용하였다. 즉, 저가의 상업용 활성탄의 간단한 후처리를 통해 전기화화적인 특성이 개선된 EDLC용 전극재를 제조하고자 하였다. 제조된 활성탄을 전극재로 사용하여 코인 형태의 유기체 전기이중층 커패시터를 제작하고, 후처리 조건에 따른 전극재 활물질의 표면특성과 전기화학적 특성의 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 활성탄 제조

비표면적이 $1137 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 야자계 상용 활성탄(Dong Yang Carbon Co., Ltd)과 $920 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 석탄계 상용 활성탄(Samchully Carbotech Co.)을 질산 혹은 봉산처리 하여 불순물 제거를 하였다. 질산 처리는 활성탄 20 g에 질산(Daejung Chem. & Metals Co., Ltd, 60%) 200 ml를 가하고 60°C 에서 2시간 동안 충분히 교반시키면서 반응시키고, 산이 완전히 제거 될 때까지 증류수로 충분히 세척한 후, 150°C 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 봉산 처리를 하기 위해 메탄올(Daejung Chem. & Metals Co., Ltd, 99.8%) 200 g과 봉산(Junsei Chem. Co., Ltd, 99.5%) 2 g을 섞고 그 용액에 활성탄 20 g을 넣고 상온에서 2시간 동안 교반시켰다. 그 후 150°C 오븐에서 24시간

동안 건조시켰다.

알칼리에서 용해 가능한 불순물 제거를 위하여 야자계 활성탄과 석탄계 활성탄 20 g에 4 M 농도의 수산화나트륨(Daejung Chem. & Metals Co., Ltd, 97%)과 4 M 농도의 수산화 칼륨(Daejung Chem. & Metals Co., Ltd, 85%) 용액 500 ml를 가하고 상온에서 2시간 동안 충분히 교반시키면서 반응시켰다. 알칼리 처리가 완료된 활성탄을 알칼리가 완전히 제거될 때까지 증류수로 충분히 세척한 후, 150°C 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다.¹³⁾

산 처리를 한 후 표면에 남은 관능기의 양을 제어하기 위해 열처리를 하였다. 화학적 처리과정이 완료된 활성탄 20 g을 furnace에 넣고 질소(JC gas, 순도 99.99%) 분위기에서 승온속도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 가열하며 $500\sim 900^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 유지시켜 열처리 하였다.

2.2 활성탄의 표면 특성 평가

산, 알칼리 처리 및 열처리 등에 의한 활성탄의 비표면적과 세공특성에 대한 변화를 관찰하기 위하여 300°C 에서 12시간 동안 진공을 걸어 전 처리 과정을 거친 후, 질소 흡·탈착 실험(Micrometrics, ASAP-2020)을 수행하였고, Brunauer-Emmett-Teller(BET)방법을 적용하여 물질의 비표면적을 계산하였다. 기공 크기 분포를 알아내기 위해 질소의 흡·탈착 등온선과 Barret-Joyner-Hallender(BJH)방법을 사용하였다.

2.3 전극 제조 및 전기화학적 특성 평가

제조된 활물질에 polyvinylidene fluoride(PVDF, Sigma-Aldrich)와 카본블랙 도전재(Super-P)를 8:1:1의 비율로 1-methyl-2-pyrroldinone(NMP, Sam Chun Pure Chem. Co., Ltd, 99.5%)와 함께 혼합하고, 1시간 동안 충분히 교반시켰다. 혼합된 슬러리를 예칭된 알루미늄 호일에 닥터블레이드 법으로 코팅하고, 70°C 의 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 그리고 80°C 의 롤 프레스를 이용해 압착시킨 후, 70°C 의 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 전극으로 사용하였다.¹⁴⁾

건조된 전극물질을 알맞은 크기로 편칭 한 후 무게를 재고, 아르곤 기체가 충전된 건조한 groove box 안에서 전해액이 들어있는 유리 바이알에 넣고 전해액이 전극 물질 표면에 충분히 스며들 수 있도록 24시간 동안 담가두었다. 그리고 코인 셀 케이스와 캡 사이에 분리막, 가스켓, 전극물질, 스프링 및 디스크를 차례대로 올려놓고 전해액을 충분히 가한 후 압착하여 조립하였다. 코인 셀의 조립 방법에 대한 내용은 Fig. 1에 자세히 설명하였다. 전해액은 1 M의 TEABF₄ 염이 용해된 acetonitrile (ACN) 전해액을 사용하였고, 분리막은 polypro-

Fig. 1. Manufacturing process of electrode and assembling process of coin cell.

pylene(PP)를 사용하였다.

전극재의 충·방전에 따른 전기화학적 반응특성을 조사하기 위하여 cyclic voltammetry(CV, Potentiostat/Galvanostat Model 273 A)를 측정하였다. 조립한 코인형 전지의 한쪽 전극에는 reference 전극과 working 전극을 다른 한 쪽 전극에는 counter 전극을 연결하였다. 안정화를 위해 scan rate를 100 mV/s로 하여 0~2.5 V 범위에서 10 cycle까지 충·방전을 반복하고 50 mV/s로 2 cycle까지 충·방전을 반복한 뒤에 전기화학적 특성을 분석하기 위해 10 mV/s로 5 cycle까지 충·방전을 반복한 결과를 가지고 (1)식을 사용하여 용량을 계산하였다. Electrochemical impedance spectroscopy(EIS)측정은 5 mV의 교류 섭동 개방 회로 전위에서 100 kHz에서 0.01 Hz까지의 주파수 범위 내에서 실시하였다. 충·방전 특성실험은 충·방전 장비(WBCS3000)를 사용하여 정전압-정전류 법으로 진행하였다. 충·방전 실험은 CV 측정이 끝난 후 안정된 코인형 전지를 가지고 진행하였다. 1 A/g로 2.5 V까지 충 방전을 5회 반복한 뒤, 마지막 방전 값을 가지고 (2)식을 사용하여 용량을 계산하였다. 전극 하나의 무게는 m으로 표현하였고, 하나의 coin cell에 무게가 같은 두 전극이 사용되므로 상용 커패시터의 용량과 상대 비교를 하기 위해 전극 하나의 용량 값에 4를 곱해주었다. 그리고 CV 테스트를 통해 구해진 값은 충·방전 두 용량 값의 합이므로 2로 나누어주었다.

$$C = 4 \times \frac{\int IdV}{2m \times 2 \times dV/dt} \quad (1)$$

$$C = 4 \times \frac{I \times \Delta t}{2m \times \Delta V} \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 산 및 알칼리 처리에 따른 활성탄의 특성 변화

상용 활성탄 원료의 불순물을 제거하여 불순물에 의한 캐패시터의 부 반응을 억제하고 성능을 개선시키기 위해 석탄계 및 야자계 활성탄을 각각 질산과 붕산으로 산 처리하고 수산화나트륨, 수산화칼륨으로 알칼리 처리하였다. 산, 알칼리 처리 및 열처리된 활성탄을 Table 1에 약자로 정리하여 나타내었다. 원료 활성탄 및 산, 알칼리 처리된 활성탄을 전극재로 이용하여 제조한 전기 이중층 캐패시터의 용량은 Fig. 2에 나타내었다. 석탄계와 야자계 활성탄의 질산처리를 제외한 다른 산, 알칼리 처리에서 원료 활성탄 보다 개선된 결과를 나타내었다. 석탄계 활성탄의 경우, 원료 활성탄을 수산화나트륨 및 붕산처리 한 활성탄을 전극재로 사용하였을 때, 원료 활

Table 1. Sample Names of Two Types of Activated Carbons with Acid, Alkali, and Heat treatments.

Treatment	Coal char based activated carbon	Coconut shell based activated carbon
HNO ₃	CCn	CSn
H ₃ BO ₃	CCb	CSb
KOH	CCp	CSp
NaOH	CCs	CSs
NaOH-H ₃ BO ₃	CCsb	CSsb
H ₃ BO ₃ -600 °C	CCb600	CSb600
H ₃ BO ₃ -700 °C	CCb700	CSb700
H ₃ BO ₃ -800 °C	CCb800	CSb800
HNO ₃ -800 °C	CCn800	CSn800
NaOH-H ₃ BO ₃ -800 °C	CSsb800	CSsb800

Fig. 2. Capacitance of coal char based AC (a) and coconut shell based AC (b) by acid and alkali treatments.

Table 2. Specific Surface Area and Pore Volume of CC and CS with Different Acid and Alkali Treatments.

	SSA (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	d _{ave} (nm)
CC	904	0.50	0.23	0.19	2.16
CCn	888	0.47	0.24	0.18	2.11
CCb	890	0.49	0.22	0.20	2.15
CCp	811	0.44	0.20	0.18	2.15
CCs	930	0.51	0.24	0.20	2.15
CCsb	883	0.48	0.22	0.20	2.16
CS	1122	0.52	0.36	0.10	1.81
CSn	1103	0.52	0.37	0.12	1.86
Sb	1129	0.53	0.37	0.12	1.86
CSp	1134	0.54	0.37	0.12	1.86
CSs	1229	0.59	0.41	0.13	1.87
CSsb	1010	0.48	0.33	0.11	1.86

성탄의 47.6 F/g에서 54.4 F/g으로 가장 개선된 용량 값을 보여주었다. 야자계 활성탄의 경우 원료 활성탄의 59.6 F/g 과 비교하여 질산처리를 제외한 모든 화학적 처리에서 66.4~67.6 F/g의 용량 값을 나타내며 용량 증진에 효과가 있음을 알 수 있었다. Table 2에 산, 알칼리 처리된 활성탄의 비표면적 및 기공크기 분석결과를 정리하였다. 원료 활성탄 보다 산과 알칼리 처리를 하였을 때 meso-기공 부피가 모두 증가되는 것을 확인하였다. 질산 처리에서도 meso-기공 부피가 증가하였지만 정전용량의 증가에 효과를 주지 못한 것은 산 처리 후 새로운 산성 관능기들이 생성되어 탄소표면에서 유기계 전해질 용매의 젖음성을 떨어뜨려서 전극과 전해질의 접촉이 원활하지 못하도록 영향을 미쳤을 것으로 판단되었다.¹⁰⁻¹³⁾

3.2 봉산 처리 및 열처리 한 활성탄의 전극재로서의 특성

산 처리된 석탄계 및 야자계 활성탄을 전극재로 사용

하였을 때 산성 관능기의 생성으로 인해 원료 활성탄을 전극재로 사용하였을 때보다 용량 증가에 큰 효과를 보이지 않았다. 그래서 산 처리 된 활성탄을 600~800 °C 의 질소 분위기에서 열처리를 하였다. 여러 가지 산 처리 중에서 봉산처리를 하였을 때가 원료 활성탄에 비해 비교적 용량이 증가되었으므로, 봉산처리 후 열처리를 통해 산성 관능기를 제어하여 전기 이중층 커패시터의 용량에 어떤 영향을 주는 지 조사해보았다. 석탄계와 야자계 활성탄의 봉산 처리 및 열처리에 따른 용량 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 석탄계 활성탄을 전극재로 사용하였을 때, 원료 활성탄 47.6 F/g에서 봉산 처리를 하였을 때 50.8 F/g으로 약간의 용량의 개선 효과가 있었다. 그리고 야자계 활성탄에서도 마찬가지로 봉산처리를 하였을 때, 원료 활성탄 59.6 F/g에서 67.6 F/g으로 용량이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 활성탄에 봉산처리 후 열처리를 하였을 경우 600 °C를 제외하고 700 °C 이상의 온도에서는 온도가 증가할수록 용량이 오히려 감소하는 경향이 나타났다. 이를 통해 봉산 처리는 석탄계 및 야자계 활성탄 모두 원료의 불순물을 제거하는데 효과적이지만, 열처리는 봉산 처리로 인해 생성된 산성 관능기들을 제어하는 데 큰 효과를 보이지 않았다는 것을 알 수 있었다.

3.3 질산 처리와 수산화나트륨 및 봉산처리 후 열처리 한 활성탄의 전극재로서의 특성

질산 처리 후 800 °C에서 열처리하여 전극재로 사용할 경우, 석탄계 활성탄은 50.4 F/g으로 원료 활성탄 47.6 F/g보다 약간 개선된 용량을 나타내었지만, 야자계 활성탄(CSn800)은 76.8 F/g의 용량으로 원료 활성탄 59.6 F/g 과 비교하여 용량 이 29 % 증가하는 뚜렷한 효과를 보였다. 그리고 수산화 나트륨 및 봉산 처리한 활성탄을 800 °C 열처리 하여 전극재로 사용할 경우, 석탄계 활성탄은 열처리를 하기 전 54.4 F/g 보다 낮은 용량 48.8 F/g을 나타내었지만, 야자계 활성탄의 경우 수산화

Fig. 3. Capacitance of coal char based AC (a) and coconut shell based AC (b) by boric acid treatment and heat treatments at 600~800 °C.

Table 3. Specific Surface Area, Pore volume, and Capacitance of CS, CSn800, and CSsb800.

	SSA(m ² /g)	V _t (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	d _{ave} (nm)	C(F/g)
CS	1122	0.52	0.36	0.10	1.81	59.6
CSn800	1311	0.63	0.41	0.14	1.88	76.8
CSsb800	1096	0.52	0.35	0.13	1.88	74.8

나트륨 처리 및 붕산 처리를 하여 제조된 활성탄을 전극재로 사용하였을 때 보다 그 활성탄에 열처리를 하여 전극재로 사용하였을 때(CSsb800) 74.8 F/g으로 용량이 증가되는 것을 확인할 수 있었다. Table 3에 CS, CSn800 및 CSsb800의 정전용량과 비표면적을 비교하였다. 야자계 원료활성탄(CS) 보다 CSn800의 비표면적이 200 m²/g 정도 높아졌고, 기공부피 와 평균 기공 크기가 커진 것을 확인할 수 있었다. CSn의 경우 원료 활성탄 비표면적 1122 m²/g 보다 작은 1103 m²/g(Table 2)의 비표면적을 나타내었고, 정전용량도 감소하였다. 하지만 원료활성탄에 질산처리만 한 CSn을 800 °C에서 열처리를 한 CSn800은 비표면적이 1311 m²/g 으로 약 17 % 증가하였고, 총 기공 부피도 원료활성탄의 0.52 cm³/g 보다 증가하여 0.63 cm³/g의 값을 나타내었으며, micro-기공 부피와 meso-기공 부피 또한 각각 0.41 및 0.14 cm³/g 으

로 가장 높았다. 질산처리만 한 활성탄은 비표면적이 약간 줄어들고 기공 부피도 크게 달라지지 않아 용량 증진에 영향을 미치지 못하였지만, 열처리 과정에서 산성 관능기의 활성화 효과에 의한 기공의 확장 및 산성 관능기의 양이 효과적으로 제어되어 용량에 개선 효과를 보여준 것이라고 판단되었다. 반면에 CSn800 다음으로 가장 높은 용량 값을 얻을 수 있었던 CSsb800의 비표면적은 1096 m²/g 으로 원료활성탄보다 낮았다. 그리고 원료 활성탄에 비해 meso-기공 부피가 0.13 cm³/g 으로 약간 증가하였지만, 총 기공 부피 및 micro-기공 부피는 원료와 큰 차이를 보이지 않았다. TEA⁺ 와 BF₄⁻의 이온크기는 각각 7.4 및 4.9 Å 이지만, 유기용매에 이온들이 solvated 되었을 때 크기가 10~20 Å의 범위로 팽창하기 때문에¹⁵⁾ 실제로 EDLC에서 요구되는 기공의 크기는 이온크기의 3배 이상이 되어야 알려져 있어 micro-

Fig. 4. Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of CS, CSn800, and CSsb800.

기공부피 보다는 meso-기공 부피가 용량증가에 큰 효과가 있을 것이라 판단되었다.¹⁶⁻¹⁷⁾

Fig. 4에 CS, CSn800 및 CSsb80의 흡·탈착 등온선과 BJH plot에 의한 세공크기 분포를 나타내었다. 흡·탈착 등온선에서 세 종류의 활성탄 모두 상대 압력이 아주 낮은 곳에서 흡·탈착이 이루어지는 것을 보아 micro-기공 등이 대부분인 것을 확인할 수 있었다. 히스테리시스가 일어나는 것으로 입구 크기가 내부 크기보다 작은 잉크병 모양의 meso-기공이 존재한다고 추론하였다.¹⁸⁾ 그리고 BJH plot에서 CS를 제외한 CSn800과 CSsb800의 그래프는 비슷하였고 meso-기공도 상당량 있다는 것을 알 수 있었다. 흡·탈착 등온선과 BJH plot을 통해 EDLC의 용량은 micro-기공 보다 meso-기공이 더 많은 영향을 끼친다는 것을 확인할 수 있었다.

CSn800과 CSsb800의 충·방전 테스트를 통해 측정된 그래프, 용량, IR-drop을 Fig. 5에 나타내었다. 1 A/g의 전류 밀도 하에서 측정한 CSn800의 용량은 64.0 F/g으로 CV로 측정한 용량(76.8 F/g)보다 많이 감소하였다. 하지만 CSsb800의 용량은 70.4 F/g으로 CV로 측정한 용량(74.8 F/g)보다 상대적으로 작게 감소하였다. 그리고 IR-drop을 비교해보면 CSn800은 0.39 V, CSsb800은 0.1 V로 거의 4배에 가깝게 차이가 났다. CSn800의 IR-drop이 큰 것으로 보아 셀 내부의 저항이 크기 때문이라 판단하였다. Fig. 6에 나타낸 CS, CSn 및 CSn800 와 CS, CSsb 및, CSsb800의 Nyquist 그래프를 통해 equivalent series resistance(ESR) 값을 확인하였다.¹⁹⁻²⁰⁾ CSn의 ESR은 11.7 Ω 으로 원료 활성탄 CS의 19.2 Ω 에 비해 내부 저항이 줄어들었지만 CSn800은 33.1 Ω 으로 내부 저항이 훨씬 증가된 결과를 나타내었다. CSn의 그래프를 통해 질산처리에 의해 원료활성탄의 불순물을 제거되어 내부 저항이 줄어든 것으로 추론되었고, 하지만 CSn800의 경우에는 질산처리로 생성된 산성 관능기들로 인해 고온에서 탄소가 활성화되어 기공구조가 확장되었기에 비표면적이 증가하고, 내부저항도 증가되었다고 판단되었다.

Fig. 5. Charge-discharge graphs of CSn800 and CSsb800 electrodes measured at 1 A/g.

CSsb의 ESR은 15.5 Ω 로 내부저항이 CS의 내부저항보다 감소하여 수산화나트륨 및 불산처리가 불순물을 제거하였다는 것을 확인하였다. 그리고 CSsb800의 ESR은 7.5 Ω 으로 내부저항은 CS와 CSsb에 비해 훨씬 감소한 모습을 볼 수 있었다. 열처리를 통해 원료활성탄에 비해 구조가 변화하지는 않았지만, 산성 관능기들이 효과적으로 제거되어 유기 전해질의 젖음성 향상과 전극과 전해질의 접촉이 원활해져 내부저항이 감소한 것으로 판단되었다.¹⁰⁻¹³⁾

Fig. 7에 CS, CSn800 및 CSsb800을 전극재로 사용한 EDLC의 scan rate별 CV그래프와 용량 변화 그래프를 나타내었다. Scan rate를 10~100 mV/s로 변화시키면서 0~2.5 V의 범위로 측정하였다. 10 mV/s의 scan rate에서는 두 활성탄 모두 rectangle한 형태로 캐패시터의 이상적인 CV 그래프를 나타내었고, CSn800과 CSsb800의 용량은 각각 76.8 및 74.8 F/g으로 용량증진에 효과가 있음을 확인하였다. 하지만 CSn800의 경우 scan rate가 증가할수록 용량이 매우 감소하는 것을 확인할 수 있었고, 상대적으로 CSsb800은 용량변화가 크지 않았다. CSn800이 scan rate가 증가할수록 용량이 크게 변화하

Fig. 6. Impedance spectra of EDLC prepared using CS, CSn and CSn800 (a), and using CS, CSsb and CSsb800 (b).

Fig. 7. Cyclic voltammograms of CSn800 and CSsb800 at 10 mV/s(a) and 100 mV/s(b); Capacitance of CS, CSn800, and CSsb800 at various scan rates from 10 to 100 mV/s.

는 것은 셀 내부의 저항이 CS와 CSsb800에 비해 매우 크기 때문이라 판단되었고, 이러한 결과는 앞에서의 충·방전 테스트 용량, IR-drop 및 ESR 값들과 일치함을 확인하였다.

4. 결 론

상용활성탄인 야자계와 석탄계 활성탄을 여러 가지 산 및 알칼리 처리하여 불순물을 제거하고, 열처리를 하여 산성 관능기를 제어하여 저가의 중저용량 커패시터 전극재용 활성탄을 제조하였다. 제조된 활성탄의 세공특성을 분석하고, EDLC의 전극재로 사용하여 전기화학적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

석탄계 활성탄과 야자계 상용활성탄을 원료를 EDLC의 전극재로 하였을 때 각각 47.6 및 59.6 F/g의 용량을 나타내었고, 두 가지 활성탄을 봉산, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 그리고 수산화나트륨 및 봉산 처리를 하였을 때 용량이 개선되는 것을 확인하였다. 하지만 산 처리에 의한 산성 관능기들의 생성으로 인해 질산 처리를 하였을 때는 용량 증진에 큰 효과를 보이지 않았다. 수산화나트륨과 봉산을 연속 처리를 하였을 때 각각 54.4 및 67.2 F/g으로 용량이 가장 많이 증가하였다.

봉산처리 및 열처리의 경우, 봉산처리만 하였을 때 용량이 증가되었고 비표면적과 meso-크기의 기공 부피가 증가한 것으로 보아 봉산처리가 불순물 제거에 효과가 있다는 것을 알 수 있었다. 하지만 산성 관능기를 제어하기 위한 열처리 과정을 통해서는 석탄계와 야자계 활성탄 모두 용량 증진에 큰 효과를 보지 못했다.

질산처리 및 열처리의 경우, 야자계 상용활성탄을 질산 처리 및 800 °C 열처리를 하여 전극재로 사용하였을 때 76.8 F/g으로 용량이 약 29 % 증가하였다. 비표면적은 원료 활성탄에 비해 19 % 정도 증가되었고, micro 및 meso-기공 부피 또한 각각 0.36에서 0.41 cm³/g 및 0.10에서 0.14 cm³/g로 각각 증가 되었다. 하지만 내부저항이 증가되어 scan rate가 높아질수록 CV 용량이 크게 감소하는 경향을 나타내었다.

야자계 상용활성탄을 수산화 나트륨 및 봉산 처리를 한 후 800 °C에서 열처리한 전극재는 용량이 74.8 F/g으로 활성탄 원료에 비해 약 26 % 정도 증가하였다. 비표면적은 약간 감소하였지만, meso-기공부피는 증가하였고, 내부 저항이 크게 줄어들어 scan rate를 100 mV/s까지 높여도 용량의 감소가 크지않은 것을 확인하였다. 따라서 수산화 나트륨 처리와 봉산 처리로 전극의 불순물이 효율적으로 제거되었고, 열처리를 통하여 산성 관능기들이 효과적으로 제어되었다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청에서 지원하는 World-Class 300 프로젝트 과제 수행의 기술 결과입니다. 과제명: 9.0 A 이상 고출력 용량의 wound D형 Li/SOC1₂ 전지 및 이를 이용한 고안전성 32 V급 집합전지, 6 V / 24 V급 고전압 슈퍼커패시터 모듈과 10 kWh급 Zn-Ni Flow Battery 개발 기술개발.

References

1. A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, J. Power Sources, **157**(1), 11 (2006).
2. S. G. Park, J. Inst. Const. Technol., **31**, 57 (2012).
3. H. C. Kim, J. J. Yang, H. J Kim, D. W. Shin and S. K. Park, J. Korean Electrochem. Soc., **14**(1), 38 (2011).
4. S. G. Kim, G. J. Hwang, J. C. Kim and C. H. Ryu, J. Korean Electrochem. Soc., **14**(4), 201 (2011).
5. A. Elmouwahidi, Z. Zapata-Benabith, F. Cattasco-Marin and C. Moreno-Castilla, Bioresour. Technol., **111**, 185 (2012).
6. K. Torchala, K. Kierzek and J. Machnikowski, Electrochim. Acta, **86**(30), 260 (2012).
7. S. Mitani, S. I. Lee, K. Saito, S. H. Yoon, Y. Korai and I. Mochida, Carbon, **43**(14), 2960 (2005).
8. W. M. Qiao, Y. Korai, I. Mochida, Y. Hori and T. Meada, Carbon, **40**(3), 351 (2002).
9. E. Jeong, M. J. Jung, S. H. Cho, S. I. Lee and Y. S. Lee, Colloids Surf., A, **377**(1-3), 243 (2011).

10. J. G. Wu, I. P. Hong, S. M. Park, S. Y. Lee and M. S. Kim, *Carbon Lett.*, **9**(2), 137 (2008).
11. J. W. Lim, E. G. Jeong, M. J. Jung, S. I. Lee and Y. S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **22**(4), 405 (2011).
12. M. J. Jung, H. R. Yu, D. Lee and Y. S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **24**(2), 201 (2013).
13. J. Y. Wu, I. P. Hong and M. S. Kim, *J. Korea Oil Chem. Soc.*, **30**(2), 362 (2013).
14. S. H. Kwon, E. J. Lee, B. S. Kim, S. G. Kim, B. J. Lee, M. S. Kim and J. C. Jung, *Curr. Appl. Phys.*, **14**(4), 603 (2014).
15. M. Endo, Y. J. KIM, H. Ohta, K. Ishi, T. Inoue, T. Hayashi, Y. Nishimura, T. Maeda and M. S. Dresselhaus, *Carbon*, **40**(14), 2613 (2002).
16. S. T. Mayer, R.W. Pekala and J.L. Kaschmitter, *J. Electrochem. Soc.*, **140**(2), 446 (1993).
17. K. H. An, W. S. Kim, Y. S. Park, Y. C. Choi, S. M. Lee, D. C. Chung, D. J. Bae, S. C. Lim and Y. H. Lee, *Adv. Mater.*, **13**(7), 497 (2001).
18. J. Y. Wu, M. Eng. Thesis (in Korean), p.28, Myongji University, Yongin (2007).
19. Y. J. Lee, H. W. Park, G. P. Kim, J. Yi and I. K. Song, *Curr. Appl. Phys.*, **13**(5), 945 (2013).
20. W. S. Choi, W. G. Shim, D. W. Ryu, M. J. Hwang and H. Moon, *Microporous Mesoporous Mater.*, **155**(1), 274 (2012).