

화학적 활성화법으로 제조된 EDLC용 고다공성 탄소전극의 전기화학 특성

어수미·김한주·오승모·박수길
충북대학교 공업화학과, *서울대학교 응용화학부 에너지 변환/저장 연구센터

Electrochemical Characteristics of Highly Porous Carbon Prepared by Chemical Activation Method for EDLC

Soo-Mi Eo·Han-Joo Kim·Seung-Mo Oh·Soo-Gil Park
Chungbuk National University, *Seoul National University

Abstract - Activated carbon was activated with chemical treatment to attain high surface area with porous structure. We have been considered activated carbon is the ideal material for high voltage electric double layer capacitor due to their high specific surface area, good conductivity and chemical stability. In this study we found that increase in electrochemical capacitance due to activated carbon. Also chemically activated carbon and water treatment have resulted larger capacitance and also exhibits better electrochemical behavior, and is about 15% more than in untreated state. The structural change in activated carbon through chemical treatment activation was investigated by using SEM and XRD. In this study, the dependence of the activation behavior with KOH in the micro structure of host materials will be discussed. Furthermore, the relation to the electric double layer capacitance, especially the specific capacitance per unit area, is also discussed.

1. 서 론

대용량과 장수명성, 친환경재질등으로 고출력장치에 실용적으로 응용이 되고 있는 전기화학커패시터에 대한 관심이 고조되고 있다. 이러한 전기화학커패시터 중 전극과 전해질간의 전기이중층 용량을 가진, non-faradaic 반응에 기초한 커패시터를 전기이중층 커패시터(Electric double layer capacitor, EDLC)라 한다. 다공성구조와 전기화학적 거동간의 난해한 상호관계를 이해하는 것은 EDLC를 이해하는데 매우 중요하다. 높은 비표면적은 EDLC용 전극재질의 주된 요건이지만, 거대전하가 작은 장치에 저장 될 때 표면 물리학과 표면화학의 다른 관점은 전극성능에 다소 임계적 일수 있다. 기공크기분포와 표면 습윤성은 주어진 전해액으로 향하는 다공성계의 접근성을 좌우하는 반면에, 고상의 구조적형상은 비 용량, 즉 비표면적에 상당하는 약 20 uF/cm²로 보고되는 값의 원인이 된다. 또한, 활성화탄(Activated carbon, AC)의 비 용량은 이온크기, 비유전상수, 점도등과 같은 전해액의 고유특성과 성질에 강하게 좌우된다. 탄소재에 기초한 커패시터의 용량은 탄소-결착제의 전도성, 결합제에 의한 기공의 막힘, 전극의 두께, 적합한 분리막등과 같은 것으로부터 종합적으로 영향을 받는데. 결과적으로, 실제적인 다공성 물질에 축적된 전하는 하나의 활성화탄으로부터 다른 곳으로 광범위하게 변한다. 탄소질 전구체의 적절한 선택과 활성화의 변화는 향후 EDLC 개발에 주된 요건이다.

수산화 칼륨으로 석유를 활성화 시키는 법은 높은 비표면적을 가진 미세세공 활성화탄의 효과적인 제조법으로 수 년전부터 인식되어져 왔다. 최근에는 협소한 기공을 가진 미세기공부터 보다 넓은 기공크기분포를 만들 수 있

는 KOH로 처리된 고상의 다공성 직물의 팽목할 만한 효과가 보고되었다. 최근에 다양한 반응물비에서 KOH를 가지고 매조페이스 피치의 활성화로 제조된 다공성 탄소가 EDLC의 전극활물질로서 평가되었다. 문헌에 의하면 BET 비표면적이 KOH와 피치의 함량비가 1.5에서 4.5까지 변화에 따라서 1300-2860m²/g 으로 변화하였고 용량은 최대 130 F/g까지 증가하였다고 한다. 이와는 상반되는 방향으로 BET 단위 비표면적 당 용량이 관찰되었다. 저자는 이러한 감소가 기공에 의존하는 높아진 전극저항과 관련 있다고 보고하였다.

본 논문에서는 새로운 활성화법으로 제조된 활성화탄의 전기화학적 거동을 이해하는데 목적이 있다. 각각 다른 조건에서 KOH로 처리되었으며, 생성물은 전기이중층에 축적된 전하와 발달된 다공성에 대해서 평가하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

본 연구에 사용된 탄소재는 coconut shell을 원료로한 Kuraray 사의 YP-17 (비표면적 1600m²/g, 입도분포 15um, 기공크기 13.1A)을 출발물질로 사용하였으며, KOH는 (B.S.P.GR, Reagent Co.), 도전체는 Ketjen Black(EP-200)을 사용하였다. 바인더는 Kureha의 KF 1700을 사용하였으며, 집전체로 일본 JCC사의 20CB를 사용하였다. 전해액은 LiPF₆를 용매는 EC:DEC(1:1 질량비) 사용하였다. 모든 시약은 전처리 없이 사용되었다.

2.2. 활성화탄의 처리법 및 제조방법

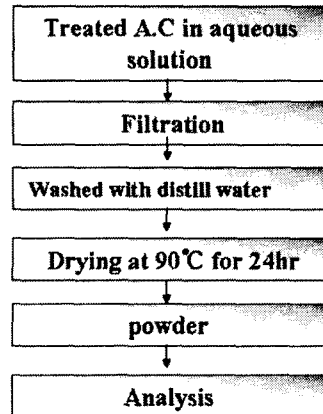


Fig. 1. Synthesis of treated activated carbon

탄소 전구체를 KOH 용액에 넣고 설정된 온도에서 교

반을 수행하였으며, 생성물은 초순수로 수차례 세척 후 건조되었다. 이러한 제조방법을 Fig. 1에 도식화 하였다. 처리된 활성탄(Treated activated carbon, TAC)의 입도 분포는 particle size distribution로 확인하였으며, 기공 크기 및 비표면적은 IUPAC 권고사항인 미세기공 (<2nm)과 중간기공(2-50nm) 거대기공(>50nm)으로 분류하여 측정되었다. 크기에 따른 미세기공 부피와 중간 기공 부피분포는 Halsey 기공 직경을 가진 Kelvin 식을 가지고 평가하였다.

2.3 전기화학적 성능 평가

전기화학 커패시터는 음극으로 TAC를, 양극으로 AC를 사용하여 구성되었으며, 전해액은 1M의 LiPF₆를 사용하였다. 전극은 양극음극 동일하게 전극활물질을 85 wt%, 도전재 5 wt%, 결합제 10wt%로 구성되었다. 전극의 크기는 1 x 1 cm²으로 평균 전극의 무게는 5mg 내외 이었다. 양극과 음극을 비이커형의 셀에 구성하여 측정하였다.

전기화학 측정장치는 원아텍사의 WBCS-300을 이용하였으며, 충방전 특성 평가는 0.0에서 3.0V 범위에서 수행되었다. 전류밀도는 반응면적을 단위질량으로 나눈 값을 기준으로 100mA/g으로 충방전을 수행하였으며, 모든 측정은 Ar 가스가 충전된 glove box 안에서 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 AC 및 TAC의 기본특성

사용된 활성탄인 YP-17의 기본물성을 table 1에 나타내었다. 활성탄은 표면과 내부에 많은 기공을 가지고 있다. 기공의 직경과 부피를 조절함으로써 활성탄의 전기적 특성을 향상시킬수 있는 것이다. EDLC용 활성탄의 요구조건으로는 다음과 같이 3가지 필수사항을 설명할수 있다. 첫째로는 전기이중층의 고용량, 둘째로는 높은 전자전도도, 마지막으로 이온의 높은 확산속도이다. 활성탄의 전기이중층 용량은 EDLC의 단위셀 당 용량을 결정한다. 전자전도도 및 전해질 이온 확산속도는 EDLC 내부 저항을 좌우한다. 높은 비표면적과 활성탄 표면에 위치한 전해질 이온의 양에 비례한다. 그러나 활성탄의 단위부피당 밀도는 비표면적이 커지는데 반해 낮아진다. 즉, 기공크기가 전해질 이온보다 작으면 용량은 너무 작아서 측정할 수가 없으며, 기공크기와 전해질 이온이 같으면, 전해질이온의 이동도가 매우 낮고 대전류 방전 시 용량이 감소한다. 기공크기가 전해질 이온크기보다 크면 용량은 효과 적으로 최적화 될수 있지만, 너무 크면 활성탄의 밀도가 감소하고 단위 부피당 용량이 감소된다. 활성탄의 전기화학적 안전성은 부산물과 표면의 관능기의 양에 달렸다. EDLC의 내구성을 향상시키기 위해서 활성탄의 표면 관능기를 줄이는 것과 낮은 부산물 함량을 가진 활성탄을 이용하는 것은 매우 중요하다.

Table 1. Properties of YP-17

Property	Units	YP-17
Iodine Adsorption	mg/g	1700
Benzene Adsorption	wt%	50
Surface Area	m ² /g	1500
Ash Content	wt%	0.2
Capacitance	F/g	23
(n-Bu) ₄ NBF ₄ in PC		
Resistance		low

EDLC용으로 적합한 두종류의 활성탄이 본 논문에서 비교되었다. Fig. 2는 코코넛 셀을 원료로한 YP-17과 KOH 처리된 YP-17의 XRD pattern을 나타낸다. KOH 처리 전과 후의 YP-17은 비표면적은 각각 1550과 950 m²/g이다. KOH 처리 후 비표면적이 감소하였으나 기공 크

기는 증가한 것을 볼 수 있다. 처리 전에는 13.1Å이었으나 처리 후에는 20.1Å으로 증가하였다. 결과적으로 2θ = 23 부근에서 전형적인 활성탄의 결정성을 나타내는 피크를 보이며 처리 후에는 broad한 피크를 나타냄으로써 Amorphous한 구조를 보이는 것을 확인하였다. 즉 KOH 처리 후의 활성탄 YP-17은 기공크기가 증가하면서 Amorphous한 형태로 변하는 것을 확인하였다. 이는 상당히 중요한 것을 시사한다. 유기 전해액의 intercalation에 의한 활성이 높아 질 수 있다는 것이다.

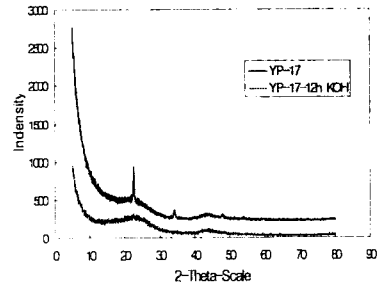


Fig. 2. XRD patterns of YP-17 and after treatment KOH.

YP-17의 KOH 처리 전과 후의 입자 크기를 비교해 보면 기공크기가 증가하면서 입자 크기도 증가한 것을 분명히 알 수 있다(Table 2). 이는 각 층간의 간격이 증가하면서 입자크기가 증가하고 기공크기가 증가한 것으로 KOH처리를 통한 기공 크기의 조절이 가능함을 알 수 있다.

Table 2. BET analysis

	Surface area (m ² /g)	Pore size (Å)
YP-17	1550	13.1
TAC	950	20.1

Table 2의 BET 결과에 대한 다른 해석방법으로 PSA(particle size analysis)를 수행하였다. PSA는 입자들 용매에 분산시킨후 빛을 산란시켜 입자의 평균 입도 분포를 확인할수 있을 뿐만 아니라 입자의 표면 크기를 측정할수 있어 본 연구에서 활물질의 구조분석을 해석하는데 유용한 분석법이다. 측정시 refractive index를 1.7로 하여 측정을 한후 결과 값을 비교하였다. YP-17의 입도분포는 1um부터 100um 까지 광범위하게 나타난 반면, TAC는 10에서 30um의 peak를 확인할수 있었다.

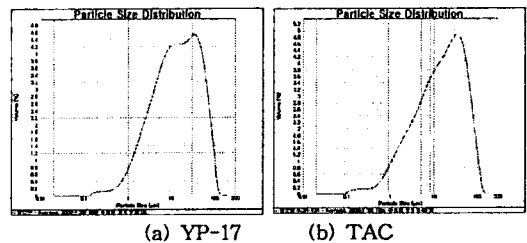


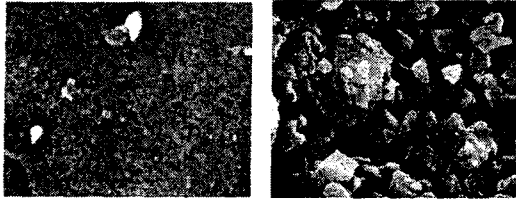
Fig. 3. PSAs of YP-17 and TAC.

Table 3. Particle size of YP-17and TAC

	YP-17	TAC
Average(μm)	22.5	24.4
Max.(μm)	31.6	31

Table 3에 나타난 것처럼 YP-17의 평균 입도 분포는

22.5um 이며, TAC는 24.4로 나타내었다. 이러한 결과는 YP-17을 KOH로 처리하면서, mesopore의 크기가 커진 반면에 macro pore가 붕괴되어 상대적으로 비표면적이 작아지고, 이에따른 입도의 성장으로 인한 결과로 사료된다. 이를 확인하고자 SEM 분석을 수행하여 Fig. 4에 나타내었다.

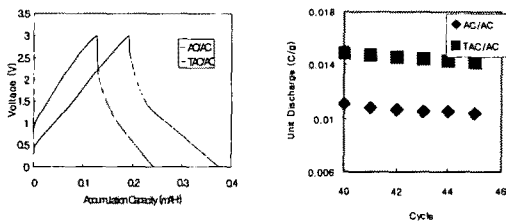


(a) YP-17 (b) TAC
Fig. 4. SEM images of YP-17 and TAC.

SEM 분석은 X100,000 배율로 측정하여 바의 크기가 200nm가 되도록 측정하였다. Fig. 4(a)는 YP-17의 표면으로써 평균 입도가 22.5 um 크기이므로 nm 스케일의 그림에서는 하나의 bulk 형태로 썬만 관찰이 되었다. 하지만, Fig. 4(b)에 나타난 TAC는 입자들이 강한 염기성인 KOH 처리에 의해서 분쇄된 효과를 확인할 수 있었다. 즉, KOH 처리에 의해서 mesopore가 증가되면서 입자들의 크기도 작아짐을 확인할 수 있었다.

3.2 AC 및 TAC의 전기화학적 특성

YP-17과 KOH 처리된 YP-17의 전기화학적 거동을 알아보기 위해서 충·방전 실험을 수행하였다. 0.0에서 3.0V 범위에서 전류밀도는 반응면적을 단위질량으로 나눈값을 기준으로 100mA/g으로 충·방전을 수행한 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 충방전 용량 평가를 통해서 처리된 활성탄의 용량 향상 효과를 산술치로 확인하였다. Fig. 5(a)는 각각의 커패시터 질량에 맞게 계산하여 측정한 충방전 곡선을 나타낸다. AC/TAC로 구성된 커패시터가 AC/AC로 구성된 커패시터보다 많은 전하를 축적할 수 있음을 확인하였다. 두 개의 커패시터 모두 3.0V에서 1.7V까지 IR drop 현상을 나타내었다. 이는 Li계 전해질을 사용하면서 전극에 intercalation 되었던 Li 이온이 방전시 전류신호에 응답하지 못하여 이와 같은 현상이 나타난 것이다. 또한 도전체의 함량이 부족하여 전극의 계면과 전해질의 계면사이에서 형성되는 미세한 표면저항에 의한 것으로 사료된다. 또한 Fig. 5(b)에 나타낸 것처럼, 싸이클 수에 따른 용량변화도 AC/TAC 커패시터가 약 30%이상의 용량이 향상되었다.



(a)charge-discharge (b)cycle performance

Fig. 5. Charge and discharge curves of YP-17 and after treatment KOH.

정전류법이 아닌 순환전위차법으로 커패시터의 용량평가를 수행하여 Fig. 6에 나타내었다. Redox 반응이 없는 순수한 double layer 용량이 나타남을 확인할 수 있었으며, 이는 처리된 활성탄 내부에 어떠한 잔류 부산물이 없을

을 증명하는 것이다.

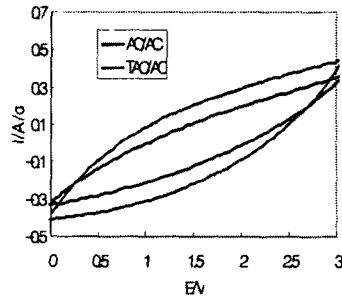


Fig. 6. Cyclic voltammogram of AC/AC and TAC/AC Scan rate : 50mV/s, electrolyte : LiPF₆/EC+DEC

Fig. 5와 6에 나타난 capacitance를 산출하여 Table 4에 나타내었다. 비표면적이 줄어들어서 용량이 저조할 것이라는 예상과는 달리 mesopore의 크기가 커짐에 따라 리튬을 함유한 전해질이 적용가능해지면서 25%이상의 용량향상 효과를 확인할 수가 있었다.

Table 4. Capacitance of A.C and TAC

Sample	Capacitance
YP-17	13 F/g
TAC	17 F/g

4. 결 론

새로운 활성법으로 기존의 EDLC용 활성탄의 용량을 향상시키는데 본 연구의 목적이 있다. 기존의 KOH 소결법은 난해한 공정 및 과도한 비용이 소모되지만 본 연구 결과에서 도출된 새로운 활성법은 매우 간단하면서도 우수한 수율을 나타낸 것이라 할 수 있다. XRD, PSA, SEM과 같은 구조분석등을 통해서 처리된 활성탄의 전해액과의 반응성을 검토할 수 있었으며, CV와 charge-discharge 등을 통해서 전기화학적으로도 매우 우수한 성능을 가짐을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 에너지 저장/변환 센터를 통한 한국과학재단의 연구비 지원에 의해서 수행되었습니다.

[참 고 문 헌]

- [1] Han-Joo Kim and Soo-Gil Park, *Electrochemistry*, Vol 69, No. 11 (2001) 848-852
- [2] Soo-Gil Park, Han-Joo Kim, Gyung-Chang Yuk, *International Journal of Research Institute of Industrial Science and Technology*, Vol. 1, No. 1, (2002) 21-25.
- [3] A. Watanabe, H. Ishikawa, K. Mriosamu, *Carbon* 27 (1989) 863.
- [4] T. Osaka, X.J. Liu, M. Nojima, et al., *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1742
- [5] 김한주, 신달우, 김용철, 김성호, 박수길, *한국전기화학회, 제 3권, 제 3호*, 2000, 146-151
- [6] Soo-Gil Park, *Journal of the Korean Electrochemical Society*, Vol 6, No. 2, 2003, 158-160
- [7] A. Watanabe, H. Ishikawa, K. Moriosamu, *Carbon* 27(1989) 863