J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 19, No. 4, August 2008, 407-412

산처리 시간별 산화 코크스와 열분해 코크스의 전기화학적 거동

김익준† · 양선혜 · 전민제 · 문성인 · 김현수

한국전기연구원 전지연구그룹
(2008년 5월 17일 접수, 2008년 7월 15일 채택)

Electrochemical Performances of Acid-Treated and Pyrolyzed Cokes According to Acid Treatment Time

Ick-Jun Kim†, Sunhye Yang, Min-Je Jeon, Seong-In Moon, and Hyun-Soo Kim

Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-120, Korea
(Received May 17, 2008; accepted July 15, 2008)

니들 코크스의 활성화 방법으로서 기존의 방법과는 다른 HNO_3와 $NaClO_3$ 혼합용액에서의 산처리와 300 ℃ 열처리 방법을 이용하였다. 산처리 코크스와 열분해 코크스의 미세구조는 XRD, FESEM, element analysis, BET, Raman spectroscopy를 이용하였으며, 전기이중층 거동은 충방전 분석을 행하였다. 니들 코크스는 산처리 시간에 따라 산소의 중량 %의 증가와 함께 (001) 구조로 상변화가 일어나고, 300 ℃ 열처리에서 흑연구조인 (002) 구조로 환원한다. 이들 산처리-상분해 과정에서 층간에 유기된 층간 구조결함은 first 충전에서 전계 활성화에 의해 pore를 생성하고 second 충전에서는 전기이중층 용량을 발생시킨다. 24 h 산처리-300 ℃ 열처리한 열분해 코크스의 2.5 V까지의 2 전극 기준에서 구한 활물질 중량 당 용량과 전극 부피 당 용량는 각각 33 F/g과 30 F/mL를 나타내었다.

As an activation procedure, in this study, the oxidation treatment of needle cokes with a dilute nitric acid and sodium chlorate ($NaClO_3$), combined with heat treatment, was attempted. The structures of acid-treated and pyrolyzed coke were examined with XRD, FESEM, elemental analyzer, BET, and Raman spectroscopy. The behavior of double layer capacitance was investigated with the analysis of charge and discharge. The structure of needle coke treated with acid was revealed to a single phase of (001) diffraction peak after 24 h. On the other hand, thecoke oxidized by heat treatment was reduced to a graphite structure of (002) at 300 ℃. The distorted graphene layer structure, derived from the process of oxidation and reduction of the inter-layer, makes the pores by the electric field activation at the first charge, and generates the double layer capacitance from the second charge. The cell using pyrolyzed coke with 24 h acid treatment and 300 ℃ heat treatment exhibited the maximum capacitance per weight and volume of 33 F/g and 30 F/mL at the two-electrode system in the potential range of 0～2.5 V.

Keywords: *electric double layer capacitor, acid treatment, carbon oxide, heat decomposition, specific capacitance*

1. 서 론

전기이중층 커패시터는 전지와는 달리 충·방전 특성이 이온들의 활성탄소 표면에서의 물리적인 흡착·탈착에 기인하는 것으로, 많은 에너지를 모아두었다가 수 초 또는 수십 초 동안에 높은 출력의 에너지를 발산하는 것으로 높은 충·방전 효율, 장수명 등의 특성을 가지고 있다. 전기이중층 커패시터는 휴대통신기기 및 가전제품의 메모리 백업용에서부터 최근에는 군사용, 의료용 및 하이브리드 전기자동차(HEV) 등의 고부가 장비의 대출력 펄스 파워의 주전원 및 보조전원으로 사용될 것으로 기대된다[1-3]. 그러나 전기이중층 커패시터는 우수한 출력과 긴 싸이클수명 특성에도 불구하고 에너지밀도(3～6 Wh/kg)가 적어 휴대통신기기 및 가전전자제품의 메모리 백업용 전원으로서 그 활용분야가 제한받아 왔다.

전기이중층 커패시터의 에너지밀도를 증대시키기 위한 방안으로서 비대칭 전극기술을 이용한 하이브리드 커패시터 기술 및 고용량 활성탄소를 이용한 전기이중층 커패시터 제조기술 등이 연구되어져 왔다. 활성탄소의 경우, 과거에는 탄소의 높은 비표면적(1500～2500 m^2/g)을 이용하여 용량을 얻는 방식이었으나, 전극밀도가 낮아 2 전극 기준으로 전극부피 당 용량은 20 F/mL 이하로 제한적이었다[4].

활성탄소의 전극부피 당 고용량화를 얻는 방법으로서는 흑연화성 탄소를 이용한 알칼리 활성화 방법이 널리 알려져 있다. 알칼리 활성화 방법은 흑연화성 탄소원료를 700～900 ℃의 온도에서 알칼리(KOH, NaOH 및 K_2CO_3)와 함께 열처리하는 것으로 전기이중층 용량은 도메인들 사이의 기공과 이온들에 의해 생성된 층간 기공에서 얻어진다. 전기이중층 용량은 약 30～50 F/mL를 얻고 있는 것으로 보고되고 있으나[5-7], 제조공정에서의 열처리 로 및 용기의 부식, 충·방전 싸이클에 따른 특성 저항 및 제조단가가 높은 문제점이 있다.

층간 구조를 이용하는 방법으로서는 Wang 등[8]에 의한 흑연을 이용하는 방법이 알려져 있으나, 전해질 이온들의 층간에의 인터컬레이

† 교신저자 (e-mail: ijkim@keri.re.kr)

션/디인터컬레이션의 반복에 의한 높은 저항과 짧은 싸이클이 문제가 있는 것으로 생각된다.

한편, 층간 구조를 이용하는 방법으로서 Kim[9]은 $NaClO_3$와 HNO_3와의 혼합 수용액에 의해 코크스를 상온에서 산화시켜 층간에 전기이중층 용량을 얻는 새로운 방법을 제시하였다. 이는 층간에 산성 관능기를 형성시켜 층간 결합을 파쇄하고, 전해질 이온들의 층간 침입을 용이하게 해서 생성된 층간 기공에 전기이중층 용량을 얻는 것으로 보고하였다.

본 연구에서는 흑연화성 니들 코크스를 $NaClO_3$와 HNO_3와의 혼합 수용액에서 활성화시키는 과정을 보다 상세하게 고찰하기 위하여 산화처리 시간에 따른 산처리 탄소 및 열처리를 통해 열분해한 탄소의 구조 및 전기화학적 특성으로 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 산처리 및 열처리 조건에 따른 결정구조 분석

탄소원료로서 니들 코크스를 준비하였다. 산처리는 니들 코크스 원료 5 g을 염소산나트륨 ($NaClO_3$)과 150 mL의 질산(HNO_3)으로 구성된 수용액의 반응기에 혼합한 후, 25 ℃의 온도에서 1, 3, 6, 9, 12, 24 및 48 h 동안 각각 교반하여 제조하였다. 시간별로 산처리된 코크스들은 증류수로 세척하고, 폐기수가 pH = 7이 될 때까지 반복 세척하고 100 ℃로 건조하였다.

열분해 거동을 조사하기 위하여 TGA 시험분석을 행하였다. 테스트는 질소분위기에서 2 ℃/min의 승온 속도로 1000 ℃까지 행하였다. TGA 결과에서 얻어진 상분해 온도를 이용하여 산처리 코크스들은 진공분위기에서 300 ℃로 열처리하였다.

간략화를 위하여 본 논문에서는 1, 3, 6, 9, 12, 24 및 48 h 동안 산처리한 코크스를 각각 Ac 1, Ac 3, Ac 6, Ac 9, Ac 12, Ac 24 및 Ac 48로 명명하였고, 각 산처리 코크스를 300 ℃에서 열처리하여 열분해시킨 코크스를 Ac 1-300C, Ac 3-300C, Ac 6-300C, Ac 9-300C, Ac 12-300C, Ac 24-300C 및 Ac 48-300C로 명명하였다.

산처리 및 열분해 코크스의 성분은 각각 원소 성분기(Elemental analyzer, Vario ELⅢ : EA)를 통하여 C, H, N, O를 분석하였으며, 결정구조는 XRD (Kα, Cu)를 이용하여 조사하였다. XRD 결과에서 층간거리 및 결정 입자는 각각 Bragg 법칙과 Scherrer 법칙에 의하여 계산하였다. 분말은 에폭시 수지에 함침한 후 연마하였으며, 분말의 단면구조 관찰은 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다. BET 분석을 위해 측정장비로 ASAP2010 (Micrometrics international Co.)을 사용하였다. 분석시료는 수분을 제거하기 위하여 150 ℃에서 가열하였고, 1 mmHg까지 degasing하여 전처리하였다. 관찰은 -196 ℃에서 질소 흡착법으로 측정하였으며 pore의 비표면적은 BJH (Barrett-Joyner-Halenda)법을 이용하였다.

2.2. 전극 및 커패시터 셀의 제조

전기이중층 커패시터용 활물질은 각 시간에서 산화 처리된 탄소와 이를 300 ℃에서 열처리한 열분해 탄소를 사용하였다. 전극은 이들 탄소와 도전재로서 Ketjen black, 바인더로서 polytetrafluoroethylene emulsion (PTFE)을 사용하였으며 활물질 : 도전재 : 바인더 = 80 : 10 : 10 wt%의 중량비로 구성하였다. 전극의 구성 성분들을 용매와 함께 2000 rpm으로 혼합하여 슬러리를 제조하고 용매를 건조 제거한 슬러리는 적당량의 I.P.A. (iso prophyl alcohol)와 함께 상온에서 roll press로 압연한 후, 반으로 접어 또 다시 압연하는 방식을 반복하여 150 μm 두께를 가지는 sheet type의 전극을 제조하였다. 액상의 도전성 접착제를 에칭 Al foil의 표면에 5 μm 이하로 도포한 후 sheet 전극을 부착하고 약 80 ℃에서 roll press로 압착하였다. 접착한 전극은 22 (가로 × 세로, cm × cm)로 재단하였다. 커패시터 셀의 조립은 dew point가 -60 ℃ 이하인 dry room에서 행하였으며, celgard 3501의 separator를 전극들 사이에 삽입한 후 라미네이트 필름을 이용하여 파우치 셀을 제조하였다. 이때 전해액은 1.2 M의 $TEABF_4$ (tetraethylammoniumtetrafluoroborate)/acetonitrile를 이용하였다.

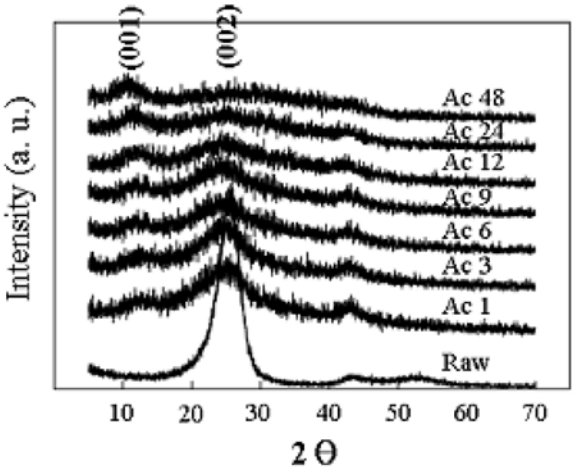

Figure 1. XRD results of raw needle coke and cokes acid-treated during various times.

2.3. 전극 및 cell capacitor의 전기화학적 특성 분석

커패시터 셀의 충·방전 실험을 하기 위하여 충방전 시험기(MACCOR MC-4)에서 정전류법으로 충·방전하였다. 구동전압은 0~2.5 V, 전류밀도는 2 mA/cm^{2}에서 측정하였다. 커패시터 셀의 축전 용량(C)은 시간(t)-방전전류(i)-전압곡선(V)에서 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$C = I/(dV/dt) \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 산처리 코크스 및 상분해 코크스의 구조

Figure 1은 산처리 시간에 따른 니들 코크스의 XRD 결과를 나타낸다. 원료 니들 코크스는 $2\theta = 25^{\circ}$ (d = 3.5 Å)에서 발견되는 (002) 피크로부터 층간구조가 발달된 흑연화성 탄소임을 알 수 있다. Figure에서 산처리 시간이 증가하면 (002) 피크의 소멸과 함께 (001) 피크가 생성하는 것이 관찰된다. 또한 24 h 이후부터 (001) 피크의 단상만 발견되는 것으로부터 산처리에 의한 상변화가 완료하는 것을 알 수가 있다. 이 때 (001) 피크의 층간거리는 8.3 Å을 나타내었다.

Table 1은 원료 니들 코크스와 산처리 및 산처리-300 ℃ 열처리 코크스의 성분분석 및 BET 결과를 나타낸다. 원료 니들 코크스에 비교해서 Ac 3과 Ac 24의 경우 산처리 시간에 따라 산소 함량은 증가하였다. Ac 24의 산소 함량은 38.1 중량%로, C/O로 계산하면 1.7을 나타내었다. 이들 결과는 문헌[10,11]과 유사한 결과로, 니들 코크스를 $NaClO_3$와 HNO_3 혼합 용액에 산처리하면 니들 코크스는 층간 내에 산화가 진행되어 24 h 이후부터 단상의 산화흑연 구조로 상변화하는 것을 의미한다. 따라서 혼합 산 용액을 이용하여 니들 코크스를 산처

Table 1. Results of BET and Composition Analysis for Raw Needle Coke, Acid-treated Cokes and Acid/heat-treated Cokes

Sample	Elemectal analysis (wt%)							Powder		Positive electrode after 1st charge		Negative electrode after 1st charge	
	H	C	N	O (diff)	Ash	H/C	C/O	Sp (m^2/g)	Vpore (cm^2g^{-2})	Sp (m^2/g)	Vpore (cm^2g^{-2})	Sp (m^2/g)	Vpore (cm^2g^{-2})
Rew	0.1	85.6	4.9	0.1	9.3	0.14	1141	9.2	0.02	12.2	0.03	10.7	0.01
Ac 3	0.7	69.9	1.4	22.4	5.6	0.12	4.16	-	-	-	-	-	-
Ac 3-300C	0.7	82.3	0.5	13.0	3.3	0.10	8.46	9.7	0.02	46.1	0.22	74.6	0.28
Ac 48	0.3	48.9	2.8	38.1	9.9	0.07	1.71	-	-	-	-	-	0
Ac 48-300C	0.8	70.8	0.9	22.8	4.7	0.14	0.43	9.3	0.02	60.7	0.25	102.5	0.30

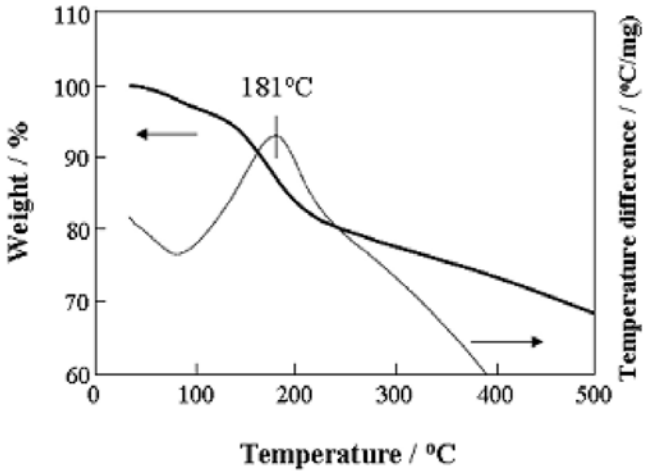

Figure 2. TGA curve and onset temperature of acid-treated coke.

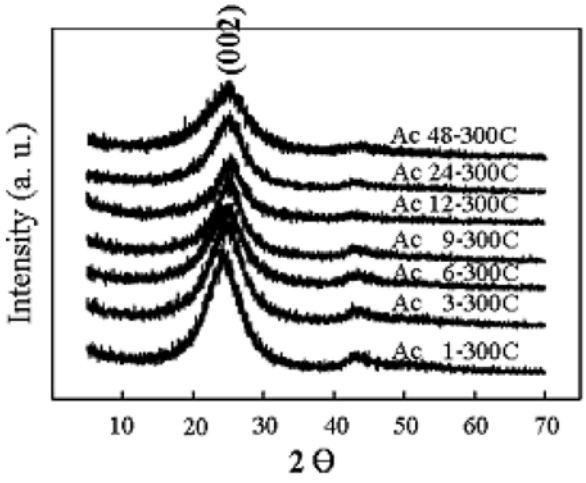

Figure 3. XRD results of cokes heat-treated at 300 ℃ after acid-treatment.

리하면 층간에 카르보닐 또는 수산기와 같은 관능기가 형성하는 것으로 판단할 수 있다. 이들 관능기의 생성은 층간 결합을 파괴하고 층간의 규칙성을 감소시켜, 니들 코크스의 (002) 규칙구조가 (001)구조로의 상변화를 일으키는 것을 의미한다.

한편, Table 1에서 Ac 3-300C와 Ac 48-300C의 경우 300 ℃ 열처리에 의해 산소의 함량이 감소하는 것을 나타낸다. 300 ℃는 Figure 2의 TGA 거동에서 관찰한 바와 같이 산화흑연 구조의 탄소가 열처리에 의해 상분해가 거의 완료하는 온도를 나타낸다. Figure 2에서 알 수 있는 바와 같이 300 ℃의 열처리에 의한 중량 감소는 20 중량 %를 나타낸다.

Figure 3은 산처리 후 300 ℃에서 열처리한 탄소의 XRD 결과를 나타낸다. 산처리 시간에 상관없이 300 ℃ 열처리를 하면 상분해에 의해 산화흑연 구조인 (001) 구조에서 흑연 구조인 (002) 구조로 환원이 일어나는 것을 알 수 있다. 그러나 산처리 시간이 길수록 (002) 피크의 반가폭이 증가하는 것으로부터, 니들 코크스에 비교해서 산처리-열분해 과정에서 많은 층간 구조 결함이 유기되는 것으로 추측된다.

Figure 4는 (a) 원료 니들 코크스 (b) Ac 24 및 (c) Ac 24-300C의 단면 사진을 각각 나타낸다. 니들 코크스는 조밀하고 규칙적인 층간 구조를 나타내는 반면, Ac 24의 산처리 코크스는 층간산화가 진행되고, 층간 거리의 확장에 의해 전체 층간 구조의 밀도가 떨어지는 것이 관찰된다. Ac 24-300C의 경우, Ac 24와 유사한 구조가 관찰되는 것으로부터 상분해에 의해 흑연구조로의 환원이 진행하더라도 산처리-상분해 과정에서의 생성된 층간 결함은 잔류하는 것으로 판단된다. 이는 층간에 형성된 관능기들이 열에 의해 완전한 흑연 구조로의 회복은 일어나지 않는 것을 의미한다. 층간 산화과정에서의 층간 purkering 현상과 상분해 과정에서의 층간에 존재하는 산소와 층면 탄소와의 반응에 의한 CO 또는 CO_2 가스의 발생에 의해 층간에는 많은 격자결함이 생성되는 것으로 생각된다. 층간 결합의 파쇄 정도는 Raman spectrum에서도 동일한 결과가 얻어지는 것을 확인하였다[9]. D 밴드 (I_{1350})와 G 밴드 (I_{1590})의 상호 비교치인 R (=D/G)이 니들 코크스 원료 물질의 R 값(R = 0.7)에 비교해서 산처리-상분해 후 코크스의 R 값 (R = 1.0)이 높다. 이는 산처리-상분해 과정에서 sp^3 구조의 turbostratic 구조가 많이 발달하는 것을 의미한다.

3.2. 산처리 코크스와 상분해 코크스의 전기화학적 특성

Figure 5는 산처리 시간별 코크스의 first (a)와 second (b)의 충방전 결과를 나타낸다. 원료 니들 코크스는 first 충전에서 전압에 비례해서 용량이 증가하는 전기이중층 거동을 나타낸다. 그러나 산처리 코크스들은 충전에서 전기이중층 거동을 나타낸 후 직선에서 벗어나는 파라데이 반응을 나타내고, 방전에서는 전기이중층 거동을 나타낸다. 산처리 코크스들은 second 충전부터는 전기이중층 거동에 의한 용량이 발생하는 것을 알 수 있었다. 이 전기이중층 용량은 문헌에 나타내는 바와 같이 전계 활성화[5]에 의해 발생하는 것이다. First 충전 때 전해질 이온들의 층간 또는 각 도메인 사이에 침입하여 생성된 기공에 의해 second 충전 때부터 전기이중층 용량이 얻어지는 것을 의미한다. First 충전의 voltage profile에서 직선에서 벗어나는 지점을 전해질 이온들에 의한 층간에로의 insertion starting voltage (ISV)로 규정할 수 있다. Figure에서 산화처리 시간이 증가할수록 ISV는 점차적으로 감소하여 Ac 24 샘플에서는 ISV를 결정하기 힘들어진다. 또한 산처리 시간이 증가할수록 first 충전과 방전에서의 비가역용량이 증가하는 것을 알

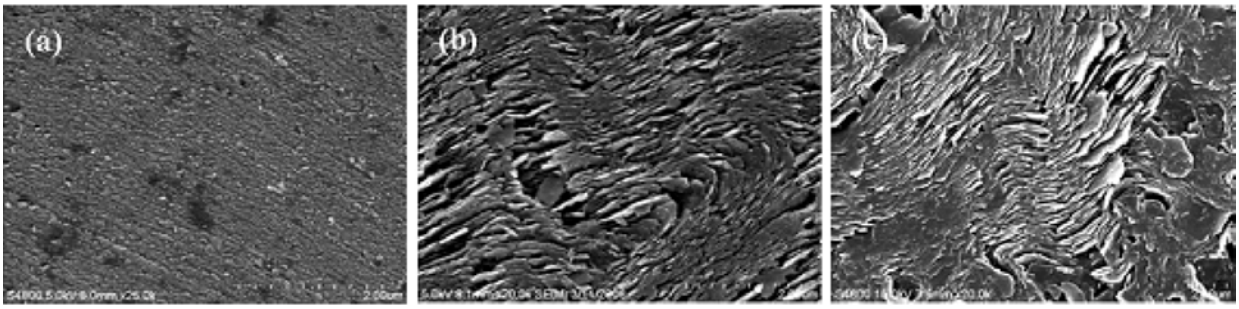

Figure 4. Cross-sectional SEM micrographs of raw needle coke (a), Ac 24 (b), and Ac 24-300C (c).

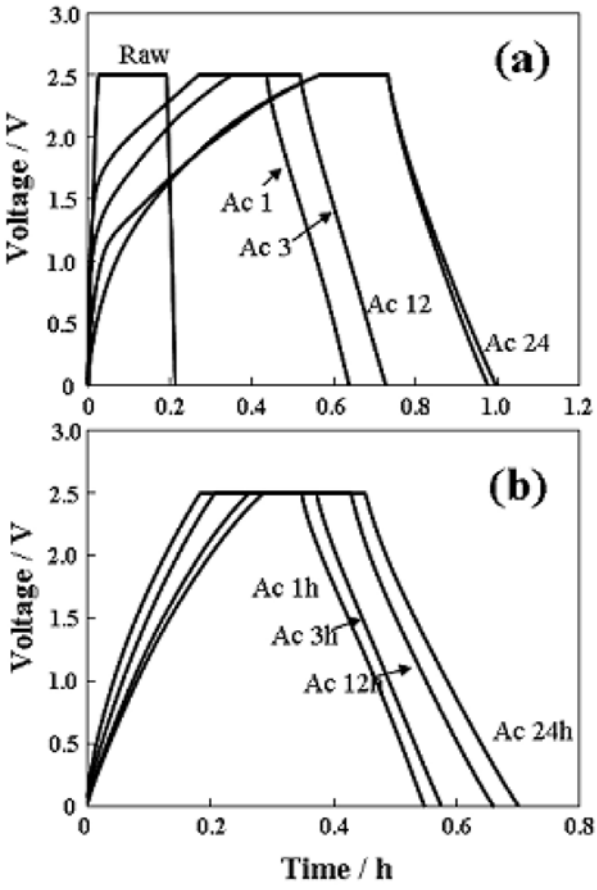

Figure 5. First (a) and second (b) charge-discharge curves for raw needle coke and acid-treated cokes during various times.

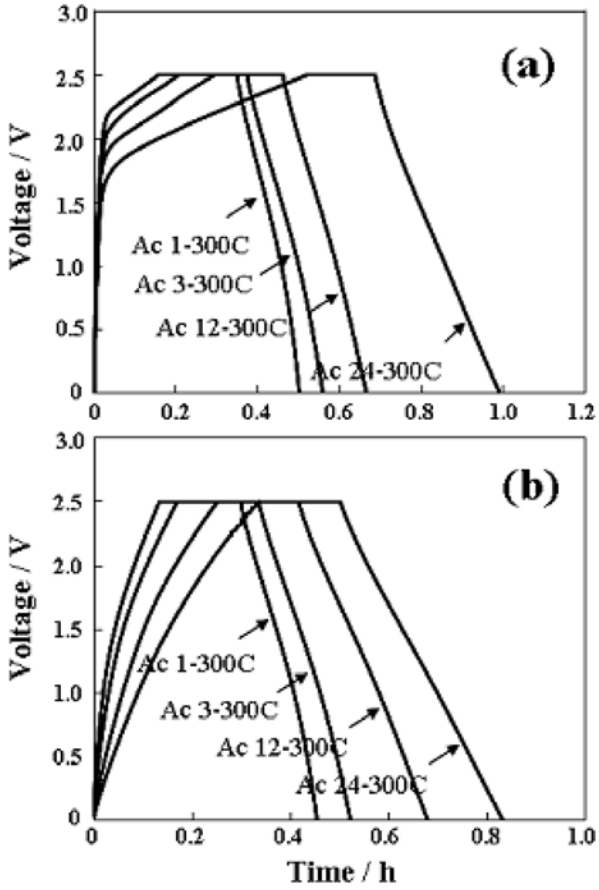

Figure 6. First (a) and second (b) charge-discharge curves for cokes heat-treated at 300 ℃ after acid-treatment.

수 있다. 낮은 ISV는 XRD의 결과에서와 같이 산처리 시간이 증가할수록 (001) 층간 폭의 확대에 의해 전해질 이온들의 층간에의 침입이 용이하게 일어나는 것을 의미하고, 이 때 침입한 전해질 이온들과 층간에 존재하는 관능기들과의 파라데이 반응에 의해 비가역 용량이 증가하는 것으로 해석할 수 있다.

Figure 6은 산처리 시간별 코크스를 300 ℃ 열처리한 코크스들의 first (a)와 second (b)의 충방전 결과를 나타낸다. Figure에서 first 충전에서 ISV가 관찰되고 first 방전부터는 전기이중층 거동을 나타낸다. 그러나, 상분해 코크스들은 산처리 코크스들에 비교해서 ISV가 높고 비가역 용량이 적은 것을 알 수가 있다.

이들 상분해 코크스들과 산처리 코크스들의 산처리 시간에 대한 ISV의 변화를 Figure 7에 나타내었다. 열분해 코크스들의 ISV는 산처리 코크스에 비교해서 전체적으로 높고, Ac 24-300C 샘플 이후부터 1.7 V로 거의 포화되는 경향을 나타낸다. 상분해 코크스들의 ISV가 높은 것은 열처리에 의해 흑연 구조로의 층간 수축이 일어났기 때문이다. 산처리 코크스의 (001) 구조에서 300 ℃ 열처리에 의해 (002) 구조로 환원이 진행하면, 층간의 수축에 의해 전해질 이온에 의한 층간 침입이 높은 전압에서 일어나기 때문으로 생각된다.

산처리 시간별로 본 BET 결과를 Table 1에 나타내었다. 원료 니들 코크스의 충방전 전과 후의 비표면적(Sp)은 각각 9.2와 10.7 m^2/g으로 first 충전에 의한 전계 활성화의 효과가 거의 나타나지 않는다. 한편 충방전 전의 Ac 3-300C과 Ac 24-300C의 비표면적은 각각 9.7과 9.3

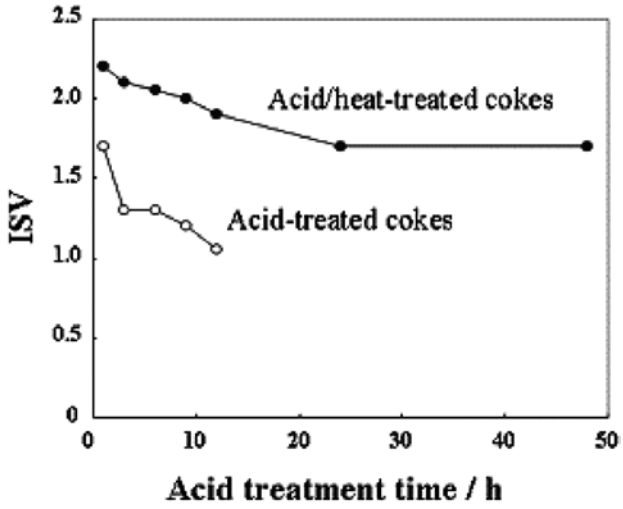

Figure 7. Changes in ISV of acid-treated cokes and acid/heat-treated cokes versus acid treatment time.

m^2/g을 나타낸다. 그러나 상분해 코크스들의 경우 충방전 전후의 비표면적은 많은 차이를 나타낸다. 이들 차이는 Figure 6과 같이 전계 활성화에 의해 층간 또는 도메인 간의 경계면에 형성된 pore에 의한 것으로, 이 때 산처리-열분해 과정에서 층간에 유기된 층간 결함들은 충전 상태에서 전해질 이온들의 층간에의 침입을 용이하게 하는 역할을 하는 것으로 생각된다. Pore들의 정량적 차이는 산처리 시간에 좌우된다. 산처리 시간이 증가할수록 상대적으로 많은 층간 결함이 생성되고 이로 인해 전계 활성화에서 많은 수의 pore가 생성하는 것으로 생각된다. 한편, 이들 pore에 의한 비표면적은 전해질 이온의 이온크기에 영향을 받는다. 양극에 비교해서 음극에서의 비표면적과 V_{pore}들이 증가하는 것은 cation인 TEA^+ 이온 (7.4 Å)이 anion인 BF_4^- 이온 (4.9 Å)에 비교해서 이온반경이 크기 때문이다. 따라서 first 충전에서의 ISV 현상이 나타나는 것은 주로 층간 크기보다 큰 TEA^+ 이온들에 의해 층간으로의 침입에 많은 에너지가 필요하기 때문이다. 그리고 산처리 시간의 증가에 따라 점차적으로 ISV가 감소하는 것은 정량적으로 많은 층간의 구조 결함에 의한 층간 결합의 파쇄 또는 층간 거리의 증가에 의한다. 이 때 층간으로의 이온 침입은 보다 쉬워지고 층간 또는 도메인 경계면에서 많은 pore가 생성하는 것으로 생각된다.

Pore 생성에 의한 second 방전의 전기이중층 용량을 Figure 8에 나타내었다. Figure 8은 산처리 시간에 따른 전극 밀도의 변화(g/mL) (a)와 활물질 무게 당 용량(F/g) (b)를 나타낸다. Figure 8(a)에서, 전극밀도는 산처리 시간에 따른 산처리 코크스 또는 상분해 코크스 내에 유기된 층간 구조 결함의 증가에 따라 감소한다. 층간 구조 결함에 의해 생성된 pore에서의 전기이중층 용량은 산처리 시간에 비례해서 증가하고 단상의 산화 탄소가 얻어지는 24 h부터는 포화하는 경향을 나타낸다. Figure에서 전반적으로 상분해 코크스의 비용량이 산처리 코크스보다 높게 나타나는데, 이는 산처리 코크스의 높은 내부저항에 의한 것으로 층간에서의 이온들과 잔류 수분 또는 수산기 등과의 반응에 의해 비가역용량이 발생과 관련된다. 실제로 이들 Ac 24와 Ac 24-300C의 1 kH에서의 내부저항은 각각 10과 5을 각각 나타내었다. 최대 전기이중층 용량은 2 전극 기준에서 구한 Ac 24-300C의 중량 당 용량으로 33 F/g을 나타내었다. 전극밀도를 참고하여 계산한 Ac 24-300C의 전극부피 당 용량은 30 F/mL으로, 상용 활성탄소인 MSP20 (비표면적 : 2000 m^2/g, Kansai chemical co.)이 나타내는 비용량(18 F/mL)에 비교해서 높은 값을 나타내었다.

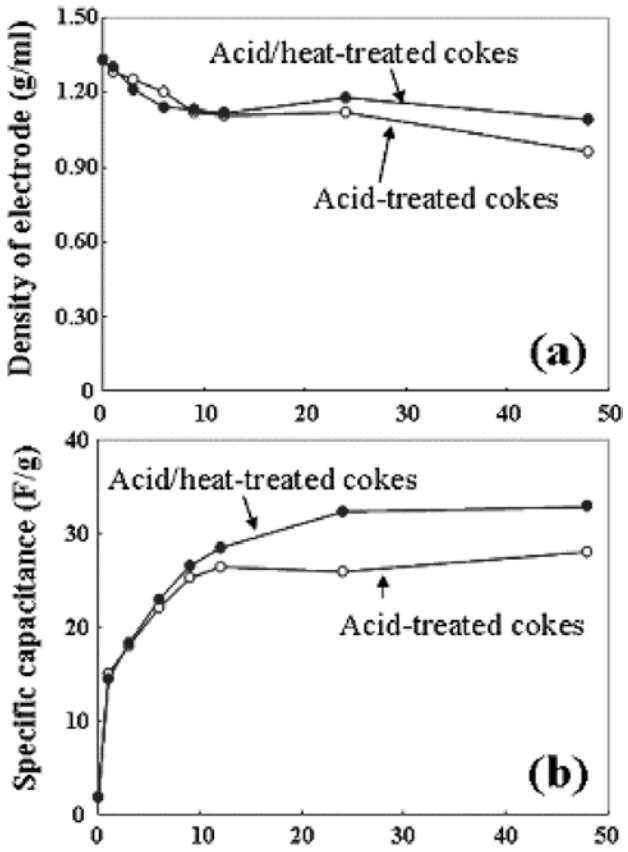

Figure 8. Changes in electrode density (a) and capacitance per weight (b) of acid-treated cokes and acid/heat-treated cokes versus the acid treatment time.

4. 결 론

니들 코크스를 HNO_3와 $NaClO_3$ 혼합 용액에서 산처리하면 흑연화성 (002) 구조는 (002)와 (001) 혼합 구조를 거친 후 24 h부터는 단상의 (001) 구조인 산화탄소로의 상변화가 진행한다. 한편, 산처리 코크스를 상분해 온도인 300 ℃에서 열처리하면 (002) 구조로 환원하였다. XRD와 FESEM의 결과에서, 원료 니들 코크스는 산처리와 열처리 과정에서 층간 관능기의 생성에 의한 층간 거리의 증가와 상분해에 의한 층간 구조 결함이 발생하는 것을 알 수가 있었다.

이들 산처리 코크스와 열분해 코크스를 2.5 V까지 충방전을 하면, first 충전에서 전계 활성화 거동을 나타낸 후, second 충전에서 전기이중층 용량이 얻어지는 것이 관측되었다. 전계 활성화 과정에서 산처리 코크스와 열분해 코크스는 이온들의 층간 침입과 층간에 잔존하는 수분 또는 관능기와의 반응에 의한 비가역 용량이 발생한다. Voltage profile에서 전해질 이온들의 층간 침입 거동은 insertion starting voltage (ISV)로 규정할 수 있으며 ISV는 산처리 시간이 증가할수록 감소하였다. 산처리 코크스에 비교해서 열분해 코크스는 열분해 과정에서의 층간 수축에 의해 ISV의 감소정도는 작지만, 2.5 V의 second 방전에서 구한 비용량은 증가하였다. 24 h 산처리-300 ℃ 열처리한 열분해 코크스의 2 전극 기준에서 구한 활물질 중량 당 용량과 전극부피 당 용량은 각각 33 F/g과 30 F/mL를 나타내었다. 이들 용량은

first 충전의 전계 활성화 과정에서 생성된 pore에 의한 것으로, pore 생성은 산처리와 열처리 과정에서 유기된 층간 구조결함과 전해질 이온들의 층간 침입의 척도인 ISV 거동과 관련된다. ISV가 작고, 층간 구조결함이 많을수록 많은 양의 pore 생성에 의한 높은 전기이중층 용량이 얻어졌다.

참 고 문 헌

1. M. F. Rose, C. Johnson, T. Owen, and B. Stephen, *J. Power Sources*, **47**, 303 (1994).
2. B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer Academic Publishers, New York, p. 12 (1999).
3. R. Miller, Technical status of large electrical capacitors, *Proc. 12th International Seminar on Battery Technology and Applications*, Deerfield Beach, FL (1995).
4. S. Nomoto, H. Nakata, K. Yoshioka, A. Yoshida, and H. Yoneda, *J. Power Sources*, **97**, 807 (2001).
5. M. Takeuchi, T. Maruyama, K. Koike, A. Kogami, T. Oyama, and H. Kobayashi, *Electrochemistry*, **69**, 487 (2001).
6. S. Mitani, S. I. Lee, S. H. Yoon, Y. Korai, and I. Mochida, *J. Power Sources*, **133**, 298 (2004).
7. S. Mitani, S. I. Lee, K. Saito, S. H. Yoon, Y. Korai, and I. Mochida, *Carbon*, **43**, 2960 (2005).
8. H. Wang and M. Yoshio, *Electrochem. Commun*., **8**, 1481 (2006).
9. J. Kim, S. Yang, M. J. Jeon, S. I. Moon, H. S. Kim, Y. P. Lee, K. H. An, and Y. H. Lee, *J. Power Sources*, **173**, 621 (2007).
10. S. Hummers, Jr. and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
11. T. Nakajima, A. Maruchi, and R. Hagiwara, *Carbon,* **26**, 35 (1988).