

## 아미노불소화 반응에 의한 활성탄소전극 제조 및 전기화학적 특성

임재원 · 정의경 · 정민정 · 이상익\* · 이영석†

충남대학교 공과대학 정밀응용화학과, \*(주)GS칼텍스  
(2011년 4월 19일 접수, 2011년 5월 14일 심사, 2011년 5월 14일 채택)

### Preparation and Electrochemical Characterization of Activated Carbon Electrode by Amino-fluorination

Jae Won Lim, Euigung Jeong, Min Jung Jung, Sang Ick Lee\*, and Young-Seak Lee†

Department of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry, BK21-E2M, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

\*Carbon Materials Development Team, Value Creation Center, GS Caltex Corporation, Daejeon 134-848, Korea

(Received April 19, 2011; Revised May 14, 2011; Accepted May 14, 2011)

본 연구에서는 고용량 EDLC 전극의 제조를 위하여 전극의 활물질인 활성탄소에  $NF_3$  가스를 이용하여 아미노불소화 반응을 유도하였다. 또한, 아미노불소화 반응에 의한 활성탄소의 기공 및 표면화학적 특성 변화와 그로부터 제조된 활성탄소전극의 비정전용량 특성 변화에 대하여 고찰하였다. 활성탄소의 아미노불소화 반응은 재료의 표면 기공특성을 저하시키지 않고 비표면적 및 기공부피 등의 기공특성을 유지시키면서 활성탄소의 표면에 전기화학적 특성의 향상에 도움이 되는 질소 및 불소 관능기를 효과적으로 도입시켰다. 1 at% 이하의 질소 및 불소 관능기가 도입된 활성탄소전극 (E-NF100AC)은 2 mV/s의 전압주사속도 조건에서 528 ( $\pm 9$ ) F/g의 비정전용량으로 미처리 활성탄소전극(E-RAC)과 비교하여 약 122%의 용량증대효과를 나타내었다. 반면에, E-NF200AC의 조건에서는 1 at% 이상, 과량의 불소 관능기가 도입됨에 따라 E-NF100AC에 비하여 용량이 감소하였으며 이러한 결과로부터 적당량의 질소 및 불소 관능기 도입이 활성탄소전극의 비정전용량을 효과적으로 증가시킬 수 있었다.

High-performance of an electric double layer capacitance (EDLC) electrode was prepared by the amino-fluorination of activated carbon by using  $NF_3$  gas. The pore structure and surface chemistry were investigated based on the specific capacitance of EDLC. The amino-fluorination of activated carbon introduced functional groups of nitrogen and fluorine which are beneficial for the specific capacitance of EDLC without the change of pore structures. The E-NF100AC electrode, which has nitrogen and fluorine functional groups less than 1 at%, showed the highly improved specific capacitance of 528 ( $\pm 9$ ) F/g at 2 mV/s showing 122% improved value when comparing with that of non-functionalized E-RAC electrodes. Whereas, the E-NF200AC electrode, which has nitrogen and fluorine functional groups over 1 at%, showed the decreased specific capacitance because of perfluorinated introduction. So, it is concluded that the proper contents of nitrogen and fluorine groups improved the specific capacitance of EDLC.

**Keywords:** electric double layer capacitance, activated carbon, aminofluorination, pore structure

### 1. 서 론

전기이중층 커패시터(Electric double layer capacitor, EDLC)는 전극과 전해질 계면에 형성되는 전기이중층에서 전하를 띤 이온들이 물리적으로 흡·탈착되는 원리를 통해 전기에너지를 저장, 방출하는 장치이다[1]. 때문에 매우 높은 출력 밀도를 가지며 사용 온도 범위와 전압 범위가 넓고, 충전속도가 매우 빠른 장점을 가진다. 또한, 충·방전 cycle이 반영구적이고 사용 중 추가적인 유지보수가 불필요하며 탄소 재료를 사용하기 때문에 공해 유발의 위험성이 극히 적은 장점을 가지고 있어 현재 매우 활발하게 연구되고 있다[2,3]. 하지만, 높은 출력

밀도에 반하여 상대적으로 낮은 정전용량 특성을 가지고 있어 단독으로 사용하는데 제한되어 주로 2차 전지와 하이브리드 형태를 이루어 사용하고 있다[4,5]. 따라서 최근 전기이중층 커패시터의 주된 연구대상은 정전용량 등의 전기화학적 특성을 향상시키는 방법에 관한 것이다. 이를 위한 기존의 방법에는 화학적 활성화를 통하여 탄소재료의 기공 특성을 향상시켜 이온의 물리적 흡착공간을 넓히는 방법과 전극의 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있는 이종원소를 탄소재료의 표면에 도입하는 방법 등이 있다[6-8]. 특히 이종원소 도입 방법 중 질소 및 산소원소의 도입을 통한 전기화학적 특성 향상에 관한 논문이 다수 보고되고 있다[9-11].

그러나 기존의 방법들은 강산, 강염기를 이용하는 위험한 공정을 포함하고 있고 반응 후 추가적인 세척과 건조과정 등이 필요로 하며

† 교신저자 (e-mail: youngslee@cnu.ac.kr)

표면처리에 따른 탄소재료의 구조 붕괴 현상이 일어날 수 있는 단점을 가지고 있어, 탄소재료의 구조를 최대한 손상시키지 않으면서 표면화학적 특성 제어를 안전하고 손쉽게 할 수 있는 효과적인 표면처리 방법에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다[12].

본 연구에서 사용한 아미노불소화 기상 처리방법은  $NF_3$  가스를 이용하여 탄소재료의 전기화학적 특성을 향상 시킬 수 있는 질소와 불소의 이종원소를 동시에 도입 시킬 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 기상처리방법을 사용함으로써 공정이 간단하고 처리 비용이 저렴하며 시간 소요가 적어서 경제적이고 안전한 처리가 가능 할 것으로 기대된다.

본 연구에서는, EDLC의 전기화학적 특성을 위하여 전극의 활물질인 활성탄소에  $NF_3$  가스를 이용하여 아미노불소화 반응을 실시하고, 그 반응을 통하여 전기화학적 특성 향상에 도움이 되는 N, F 이종원소를 동시에 도입시켰다. 또한, N, F 이종원소 도입에 따른 전기화학적 특성에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료

본 실험에서는 전극의 제작을 위하여 활물질로 폐늘개 활성탄소인 MSP-20 (비표면적 :  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ , Kansai Coke & Chemicals Co.), 도전제로 Carbon black (CB, super P, Timcal Ltd., Switzerland), 결합제로 Poly vinylidene fluoride (PVDF, Mw 534,000, Aldrich)을 사용하였다. 또한, 분산매로 1-Methyl-2-pyrrolidinone (NMP, Aldrich, 99.5%)를 이용하였으며 활물질의 아미노불소화 표면처리를 위하여  $NF_3$  가스(99.99%, 소화전공주식회사, 일본)를 사용하였다.

### 2.2. 활성탄소의 아미노불소화 반응

$NF_3$  가스를 이용한 아미노불소화 표면반응을 위하여 니켈 보트에 MSP-20을 담고 배치형 반응기의 내부에 넣은 후 뚜껑을 닫아 완전히 밀봉하였다. 아르곤 가스를 이용하여 반응기의 내부를 환기시킨 후, 반응기 내부와 활성탄소의 기공에 존재하는 수분을 포함한 휘발성 불순물 등을 제거하기 위하여 393 K에서 1 h 동안 감압하여 전처리를 실시하였다. 전처리 후,  $NF_3$  가스를 0.5 bar 채워 반응을 실시하였다. 모든 샘플은 각각 303, 373, 473 K의 온도에서 10 min간 반응하였으며, 각각의 샘플은 RAC (미처리 샘플), NF30AC (303 K에서 처리된 샘플), NF100AC (373 K에서 처리된 샘플), NF200AC (473 K에서 처리된 샘플)로 명명하였다. 반응 종료 후 반응기를 상온까지 냉각하였으며 내부는 아르곤 가스로 펴장을 수차례 실시하였다.

### 2.3. 전극 제작

전극의 제작 방법은 먼저 활물질인 MSP20 (0.8 g)과 도전제인 CB (0.1 g)을 2 h 교반한 후, 분산매인 NMP에 결합제 PVDF를 10 wt%로 녹인 용액(1.0 g)을 첨가하여 3 h 교반하였다. 이렇게 제조한 슬러리를 Ti 판에 바 코팅방법을 이용하여 약 100  $\mu\text{m}$  두께로 코팅한 후 393 K의 오븐에서 12 h 동안 건조하였다. 그 후 Hot press를 이용하여 423 K에서 200 bar의 압력으로 압착하여 전극을 제작하였으며 전극 제작 방법을 Figure 1에 도시하였다. 제작된 전극은  $2 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 의 크기로 절단하여 393 K 오븐에서 건조 후 전기화학특성 분석을 실시하였다. 미처리 활성탄소 및 아미노불소화 표면처리된 활성탄소로 제작한 전극의 이름은 E-RAC (미처리 활성탄소로 제작), E-NF30AC (303 K에서 처리된 활성탄소로 제작), E-NF100AC (373 K에서 처리된 활성탄소로 제작), E-NF200AC (473 K에서 처리된 활성탄소로 제작),

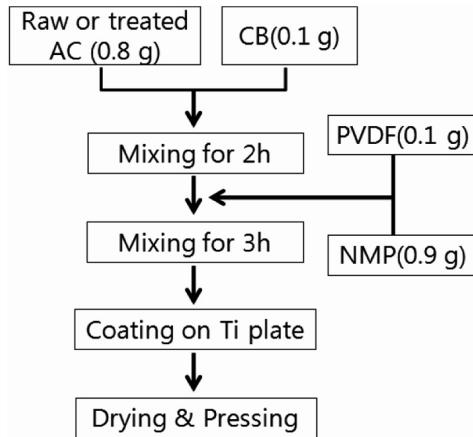


Figure 1. Preparation scheme of electrodes.

로 제작), E-NF200AC (473 K에서 처리된 활성탄소로 제작)으로 명명하였다.

### 2.4. 특성 평가

Micromeritics사의 ASAP 2020을 이용하여 아미노불소화 표면처리된 활성탄소의 기공특성을 분석하였다. 모든 샘플은 423 K에서 6 h 동안 전처리를 실시한 후 77 K에서 질소기체의 흡·탈착을 통하여 기공특성 분석을 실시하였다. 얻어진 결과에서 비표면적 및 미세기공부피는 Brunauer-Emmett-Teller (BET), Horvath-Kawazoe (HK) 방법을 통하여 계산하여 평가하였다. 한편, 아미노불소화 표면처리에 따른 활성탄소의 표면 관능기 변화를 확인하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, MultiLab 2000, Thermo) 분석을 실시하였다. 또한, 아미노불소화 표면처리에 따른 활성탄소 전극의 전기화학특성을 확인하기 위하여 computer-controlled potentiostat/galvanostat (Ivium Technologies, Netherlands)를 이용하여 삼전극방법으로 분석을 실시하였다. 작업전극으로 미처리 및 아미노불소화 표면처리된 활성탄소전극, 기준전극으로 Ag/AgCl, 상대전극으로 백금을 이용하였다. Cyclic voltammetry (CV) 측정은 1 M  $H_2SO_4$  전해질을 사용하여, 0~1 V 범위에서 2, 50 mV/s의 전압주입속도로 실시되었다.

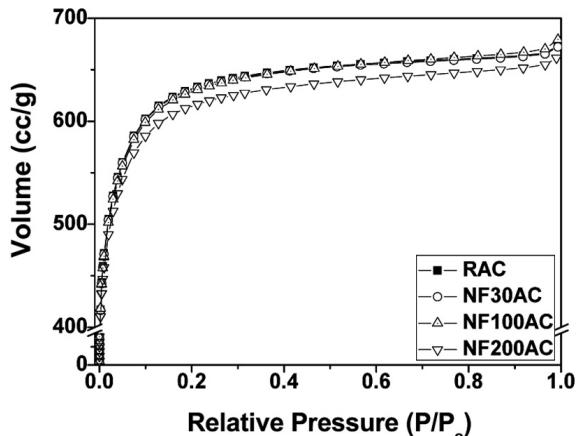
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 아미노불소화 반응에 따른 활성탄소의 기공 특성

전극과 전해질 사이의 전기이중층에 이온을 물리적으로 흡착하여 충전하는 EDLC는 그 원리 때문에 전극의 활물질인 탄소재료의 비표면적 및 기공특성이 전기화학적 특성에 매우 중요한 영향을 미치게 된다[13]. 따라서 아미노불소화 표면반응에 따른 탄소재료의 기공특성 변화에 대한 고찰이 무엇보다 중요하다. Table 1에 미처리 및 아미노불소화 표면처리된 활성탄소의 표면 기공특성 데이터를 정리하였다. BET법을 이용하여 계산한 비표면적의 경우, 아미노불소화 표면처리 후 비표면적이 2.8%의 매우 작은 감소폭을 보였음을 확인할 수 있었다. 즉, 아미노불소화 표면처리에도 불구하고 활성탄소의 비표면적은 크게 변화하지 않고 유지된다고 사료된다. 이는 일반적으로 사용하는 표면처리 방법인 산 처리 및 활성화 방법이 탄소재료의 기공특성을 저하시키는데 반하여 아미노불소화 반응은 탄소재료의 기공특성을 유지시켜 EDLC 성능에 장점으로 작용할 것으로 사료된다. Figure 2는 미처리 및 각각의 조건에서 아미노불소화 표면처리된 활성탄소의

**Table 1. Textural Properties of Prepared Samples**

| Sample  | $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Average pore diameter (nm) | $V_{\text{total}}$ (cc/g) | $V_{\text{micro}}$ (cc/g) | $V_{\text{meso}}$ (cc/g) | $V_{\text{meso}} / V_{\text{total}}$ |
|---------|--|----------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| RAC     | 2,413                                      | 1.72                       | 1.04                      | 0.97                      | 0.07                     | 0.067                                |
| NF30AC  | 2,407                                      | 1.73                       | 1.04                      | 0.97                      | 0.07                     | 0.067                                |
| NF100AC | 2,399                                      | 1.75                       | 1.05                      | 0.96                      | 0.09                     | 0.086                                |
| NF200AC | 2,346                                      | 1.74                       | 1.02                      | 0.94                      | 0.08                     | 0.078                                |

**Figure 2. Nitrogen adsorption isotherms at 77 K of prepared samples.**

흡착동온선 그래프를 나타내고 있다. Table 1의 데이터로부터 예상 할 수 있듯이 각각의 그래프는 매우 유사한 형태를 보여주고 있으며 IUPAC에서 정한 type I~VI의 흡착동온선 중 type I의 마이크로 크기의 미세기공을 다수 포함하고 있는 재료가 나타내는 전형적인 흡착동온선을 확인할 수 있었다[14].

### 3.2. 아미노불소화 반응에 따른 활성탄소의 표면 화학적 특성

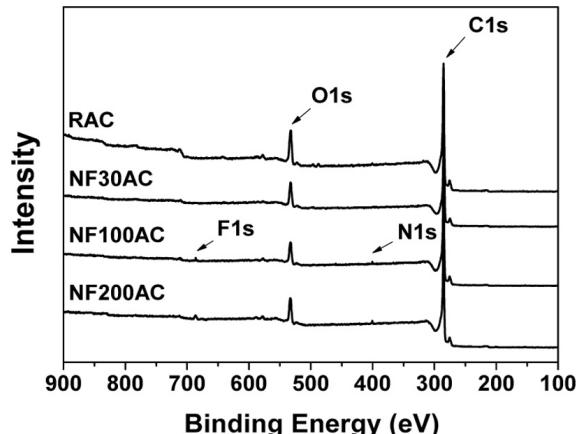
각각의 온도조건으로 아미노불소화 표면처리한 활성탄소의 표면화학적 특성 변화를 Table 2 및 Figure 3에 나타내었다. Table 2 및 Figure 3에서 알 수 있듯이, 미처리 활성탄소의 표면에서 탄소 및 산소 관능기만이 확인되는 반면에 아미노불소화 표면처리 된 활성탄소의 표면에서는 탄소, 산소뿐만 아니라 질소 및 불소 관능기가 추가적으로 확인되었다. 303 K에서 아미노불소화 표면처리 된 활성탄소의 경우에는 질소 및 불소 관능기가 확인되지 않았으나, 373 K에서 처리하였을 때 0.56, 0.43 at%, 473 K에서 처리하였을 때 0.59, 1.16 at%의 질소 및 불소원자 도입이 확인되었다.

아미노불소화 표면처리에 따른 활성탄소 표면의 화학적 결합구조 변화를 확인하기 위하여 Figure 3의 C1s, N1s 및 F1s 피크를 각각의 결합구조를 나타내는 분할 피크로 나누었다. C1s, N1s 및 F1s 피크의 분할 그래프는 각각 Figures 4~6에 나타내었으며, 각각의 피크 값, 반폭 값, 함량 등을 Table 3에 정리하였다. 결합구조의 변화를 확인하기 위해 피크분할 및 데이터 값을 Unipress사의 피크분석 프로그램 및 pseudo-Voigt 식 (1)을 이용하여 분할을 수행하였으며, 식 (1)을 아래에 나타내었다[15].

$$F(E) = H \left[ (1-S) \exp \left( -\ln(2) \left( \frac{E-E_0}{FWHM} \right)^2 \right) + \frac{S}{1+\left( \frac{E-E_0}{FWHM} \right)^2} \right] \quad (1)$$

**Table 2. XPS Surface Elemental Analysis Parameters of Prepared Samples**

| Sample  | Elemental contents (At%) |       |      |      | N/C (%) | F/C (%) | O/C (%) |
|---------|--------------------------|-------|------|------|---------|---------|---------|
|         | C1s                      | O1s   | N1s  | F1s  |         |         |         |
| RAC     | 87.94                    | 12.06 | -    | -    | -       | -       | 13.71   |
| NF30AC  | 89.04                    | 10.96 | -    | -    | -       | -       | 12.31   |
| NF100AC | 89.37                    | 9.64  | 0.56 | 0.43 | 0.63    | 0.48    | 10.79   |
| NF200AC | 88.78                    | 9.47  | 0.59 | 1.16 | 0.66    | 1.31    | 10.67   |

**Figure 3. XPS survey spectra of prepared samples.**

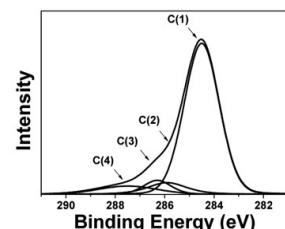
위 식 (1)에서  $F(E)$ 는 에너지  $E$ 에서의 intensity,  $H$ 는 피크의 높이,  $E_0$ 는 피크 값, FWHM은 반폭 값, 마지막으로  $S$ 는 symmetry와 Gaussian-Lorentzian mixing ratio에 관련된 shape function을 의미한다.

Table 3의 C1s데이터와 Figure 4에서, RAC 및 NF30AC의 C1s 피크는 각각 284.5, 285.9, 286.3, 287.5 eV에서 C(1), C(2), C(3) 그리고 C(4)의 4개 피크로 분할되었다. 각각의 피크는 C(1) : 관능기가 치환되지 않은  $\text{sp}^2$ 와  $\text{sp}^3$  탄소, C(2) : 관능기가 치환되지 않은 사슬구조를 가지는  $\text{sp}^3$  탄소, C(3) : C-O 결합구조, C(4) : C=O 결합구조를 가지는 탄소를 의미한다[16-18]. 아미노불소화 표면처리 후 287.7 eV에서 탄소와 질소의 결합구조를 의미하는 C(5)피크가, 289.0 eV에서 탄소와 불소의 결합구조를 의미하는 C(6)피크가 추가로 확인되었다[19,20].

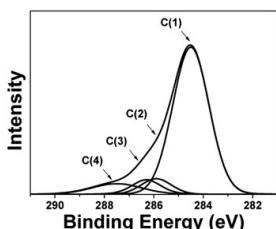
Table 3의 N1s데이터와 Figure 5에서, NF100AC 및 NF200AC의 N1s 피크는 각각 398.3, 400.2, 401 eV에서 N(1), N(2) 그리고 N(3)의 3개 피크로 분할되었다. 각각의 피크는 탄소구조 내에서 질소의 결합 형태에 따라 나뉘는데, N(1) : 피리디닉 질소(pyridinic nitrogen, N-6), N(2) : 피롤릭/피리도닉 질소(pyrolytic/pyridonic nitrogen, N-5), N(3) : 쿼터널리 질소(quaternary nitrogen, N-Q)를 의미한다[21-23]. 피리디닉, 피롤릭 질소 관능기들은 활성탄소 표면에서 pseudo-faradaic 반응과 같은 전기화학적 특성을 향상시키는 활성점으로 작용하며, 쿼터널리

Table 3. C1s and N1s Peak Parameters of Prepared Samples

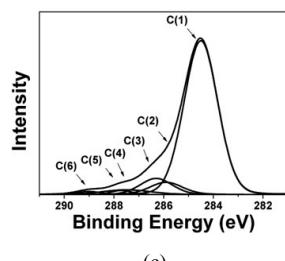
| Component | RAC   |      |      | NF30AC |      |      | NF100AC |      |      | NF200AC |      |      |
|-----------|-------|------|------|--------|------|------|---------|------|------|---------|------|------|
|           | P     | F    | C    | P      | F    | C    | P       | F    | C    | P       | F    | C    |
| C(1)      | 284.5 | 1.66 | 78.2 | 284.5  | 1.73 | 78.1 | 284.5   | 1.59 | 78.9 | 284.5   | 1.65 | 80.7 |
| C(2)      | 285.9 | 1.87 | 8.2  | 285.9  | 1.43 | 7.1  | 285.9   | 1.55 | 6.6  | 285.9   | 1.57 | 5.9  |
| C(3)      | 286.3 | 1.31 | 6.2  | 286.3  | 1.37 | 6.8  | 286.3   | 1.51 | 8.2  | 286.3   | 1.37 | 8.1  |
| C(4)      | 287.5 | 2.83 | 7.4  | 287.5  | 2.39 | 8.0  | 287.5   | 2.32 | 3.7  | 287.5   | 1.94 | 2.8  |
| C(5)      | -     | -    | -    | -      | -    | -    | 287.7   | 0.98 | 1.4  | 287.7   | 1.33 | 1.9  |
| C(6)      | -     | -    | -    | -      | -    | -    | 289.0   | 1.19 | 1.2  | 289.0   | 1.64 | 2.7  |
| N(1)      | -     | -    | -    | -      | -    | -    | 398.3   | 0.90 | 3.7  | 398.3   | 1.09 | 4.0  |
| N(2)      | -     | -    | -    | -      | -    | -    | 400.2   | 2.24 | 93.1 | 400.2   | 2.92 | 92.4 |
| N(3)      | -     | -    | -    | -      | -    | -    | 401     | 1.12 | 3.2  | 401     | 1.72 | 3.6  |
| F(4)      | -     | -    | -    | -      | -    | -    | 685     | 2.81 | 81.9 | 685     | 2.25 | 58.2 |
| F(5)      | -     | -    | -    | -      | -    | -    | 686.5   | 1.70 | 12.6 | 686.5   | 1.82 | 29.3 |
| F(6)      | -     | -    | -    | -      | -    | -    | 687.7   | 1.43 | 5.5  | 687.7   | 2.01 | 12.5 |



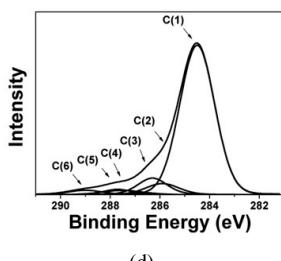
(a)



(b)

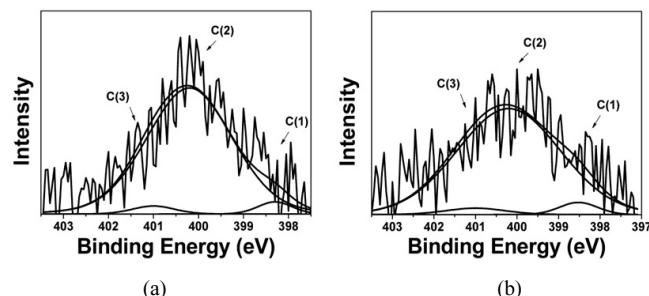


(c)

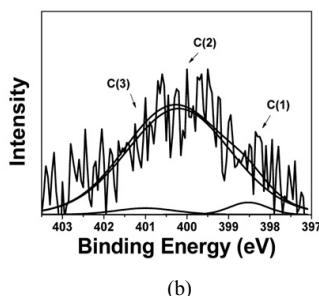


(d)

Figure 4. C1s deconvolution of (a) RAC, (b) NF30AC, (c) NF100AC, and (d) NF200AC.



(a)

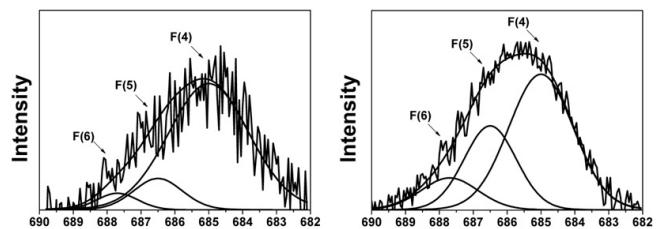


(b)

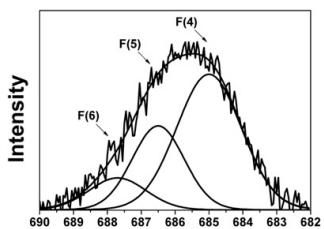
Figure 5. N1s deconvolution of (a) NF100AC and (b) NF200AC.

질소 관능기는 활성탄소의 표면에서 전자의 이동 통로 역할을 하여 전자의 전달이 원활하도록 돋는 역할을 한다[24].

Table 3의 F1s데이터와 Figure 6에서 NF100AC 및 NF200AC의 F1s 피크는 각각 685, 686.5, 687.7 eV에서 F(4), F(5) 그리고 F(6)로 분할



(a)



(b)

Figure 6. F1s deconvolution of (a) NF100AC and (b) NF200AC.

되었다. 각각의 피크는 F(4) : 기공 내에 물리적으로 흡착된 불소, F(5) : 이온성 결합된 불소, F(6) : 공유결합성 불소를 의미한다[25]. 탄소재료 표면 또는 모서리 부분에 존재하는 소량의 불소 관능기는 재료의 전기적 특성 향상에 도움을 주는 것으로 알려져 있으나 과량의 불소 관능기는 도리어 전기적 특성을 저하시키는 요인이 되는 것으로 알려져 있다[26]. 따라서 이와 같은 표면화학적 특성 변화는 활성탄소의 전기화학적 특성을 변화시키는 주요한 요인이 될 것으로 사료된다.

### 3.3. 아미노불소화 반응에 따른 활성탄소 전극의 전기화학적 특성

고용량, 고출력의 EDLC 연구분야에서 전극의 다양한 전기화학적 특성 중 비정전용량은 전극의 특성평가 항목 중 가장 중요한 부분으로 강조되고 있다. 따라서 본 실험에서는 2, 50 mV/s의 전입주입속도에서 CV측정을 통하여 비정전용량 특성을 확인하였으며, 측정한 전극의 cyclic voltammograms를 Figure 7에 나타내었다. Figure 7에서 알 수 있듯이 산화, 환원의 전기화학적 반응에 의한 피크는 관찰되지 않았으며, 활성탄소전극이 나타내는 전형적인 CV그래프 모양이 관찰되었다[27].

제작된 EDLC 전극의 비정전용량 계산은 CV측정으로 얻은 그래프를 이용하여 식 (2)를 통해 계산하였다[28].

$$C = \frac{1}{w\Delta V} \int_0^1 i dt \quad (2)$$

C는 정전용량, w는 활물질의 무게, i는 시간의 경과(dt)에 따른 전류

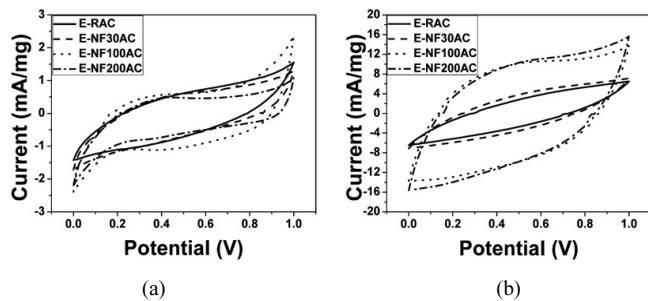


Figure 7. Cyclic voltammograms of prepared samples obtained at a scan rate of (a) 2 mV/s and (b) 100 mV/s.

Table 4. The Specific Capacitance of Prepared Samples at Different Scan Rate

| Sample    | Specific capacitance (F/g) |                |
|-----------|----------------------------|----------------|
|           | 2 mV/s                     | 50 mV/s        |
| E-RMSP    | 432 ( $\pm$ 8)             | 158 ( $\pm$ 8) |
| E-NF30AC  | 445 ( $\pm$ 10)            | 155 ( $\pm$ 9) |
| E-NF100AC | 528 ( $\pm$ 9)             | 199 ( $\pm$ 7) |
| E-NF200AC | 433 ( $\pm$ 9)             | 172 ( $\pm$ 8) |

그리고  $\Delta V$ 는 인가한 전압의 변화량을 나타낸다.

본 실험 조건에서 아미노불소화 표면처리 활성탄소로 제조된 전극의 비정전용량을 Table 4에 정리하였다. 표면화학적 특성 결과로부터 예상 할 수 있듯이, 303 K에서 처리하여 제조한 전극(E-NF30AC)의 비정전용량은 미처리 활성탄소로 제조한 전극과 비교하여 크게 변화하지 않았으며 373 K에서 처리하여 제조한 전극(E-NF100AC)의 비정전용량은 크게 증가하여 528 ( $\pm$  9) F/g으로 E-RAC과 비교하여 약 122%의 큰 용량증대효과가 확인되었다. 이러한 비정전용량 증가의 주된 요인은 아미노불소화 표면처리에 따른 질소, 불소 관능기의 생성에 기인하는 것으로 사료된다. 앞의 3.2절에서 전술하였듯이 아미노불소화 표면처리에 의하여 생성된 피리디니, 피톨리/피리도니, 쿼터널리 질소 관능기가 활성탄소의 표면에서 전기화학적 특성을 향상시키는 활성점 역할과 전자의 전달이 원활하도록 돋는 이동 통로 역할을 하여 전기화학적 특성을 향상시키는 작용을 한 것으로 사료된다. 또한, 활성탄소의 표면 및 모서리에 도입된 소량의 불소 관능기(0.43 at%)는 재료의 전기화학적 특성을 향상시켜 전극의 비정전용량 향상에 도움을 준 것으로 판단된다. 반면, 473 K에서 처리하여 제조한 전극의 경우 도리어 용량이 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 용량의 감소는 과량의 불소 관능기(1.16 at%) 도입에 기인한다. 앞의 3.2절에서 전술하였듯이, 탄소재료 표면 및 모서리에 존재하는 소량의 불소 관능기는 전기화학적 특성 향상에 도움을 주는 것으로 알려져 있으나 과량의 불소 관능기는 도리어 전기화학적 특성을 저하시키는 요인이 되는 것으로 알려져 있다[29]. 따라서 본 실험에서 NF200AC의 경우 과량의 불소 관능기가 도입됨에 따라서 소량의 불소관능기를 가지는 NF100AC와 비교하여 용량이 감소하는 경향을 나타낸 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 EDLC 전극의 전기화학적 특성 중 비정전용량의 향상을 위하여 전극 활물질인 활성탄소에 NF<sub>3</sub> 가스를 이용한 아미노불

소화 반응을 유도하였다. 각각의 조건에서 실시한 아미노불소화 반응은 활성탄소의 표면 기공특성을 저하시키지 않고 비표면적 및 기공부피 등의 기공특성을 유지시키면서 활성탄소의 표면에 전기화학적 특성 향상에 도움이 되는 질소 및 불소 관능기를 효과적으로 도입시켰다. 1% 이하의 질소 및 불소 관능기가 도입된 E-NF100AC 전극은 2 mV/s의 전압주속도 조건에서 528 ( $\pm$  9) F/g의 비정전용량으로 E-RAC과 비교하여 약 122%의 용량증대효과를 나타냈으며 E-NF200AC의 조건에서 1% 이상, 과량의 불소 관능기가 도입됨에 따라 E-NF100AC에 비하여 용량이 감소하였다. 이러한 결과로부터 적당량의 질소 및 불소 관능기 도입은 활성탄소전극의 비정전용량을 효과적으로 증가시킬 수 확인할 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 2011년 IT산업원천기술개발사업 과제[KI002177-2011-03, 표면기능화 반응을 이용한 고출력 음극소재 개발]의 지원에 의해 수행된 것의 일부로서 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. K. Sun, E. H. Um, and C. T. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 11 (2010).
2. C. T. Lee, J. H. Kim, and B. W. Cho, *Prospectives Ind. Chem.*, **2**, 16 (1999).
3. T. Weng and H. Teng, *J. Electrochim. Soc.*, **148**, 4 (2001).
4. K. Y. Kang, S. J. Hong, B. I. Lee, and J. S. Lee, *Electrochim. Commun.*, **10**, 1105 (2008).
5. A. S. Arico, P. Bruce, J. M. Tarascon, and W. Van-Schalkwijk, *Nature Mater.*, **4**, 366 (2005).
6. F. Béguin, K. Szostak, and G. Lota, *Frackowiak Adv. Mater.*, **17**, 2380 (2005).
7. Y. J. Kim, Y. Abe, T. Yanagiura, K. C. Park, M. Shimizu, T. Iwazaki, S. Nakagawa, M. Endo, and M. S. Dresselhaus, *Carbon*, **45**, 2116 (2007).
8. M. K. Seo and S. J. Park, *Curr. Appl. Phys.*, **10**, 241 (2010).
9. X. L. Chen, W. S. Li, C. L. Tan, W. Li, and Y. Z. Wu, *J. Power Sources*, **184**, 668 (2008).
10. K. Jurewicz, K. Babel, A. Ziolkowski, and H. Wachowska, *J. Physics and Chem. Solids*, **65**, 269 (2004).
11. D. W. Wang, F. Li, M. Liu, and H. M. Cheng, *New Carbon Mater.*, **22**, 307 (2007).
12. J. I. Kim, I. J. Kim, and S. J. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, **54**, 93 (2010).
13. J. Chmiola, G. Yushin, R. Dash, and Y. Gogotsi, *J. Power Sources*, **158**, 765 (2006).
14. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, second ed., 195, Academy Press, London (1982).
15. T. W. Little and F. S. Ohuchi, *Surf. Sci.*, **445**, 235 (2000).
16. J. S. Im, S. M. Yun, Y. C. Nho, P. H. Kang, H. K. Jin, and Y. S. Lee, *Carbon Lett.*, **10**, 314 (2009).
17. J. S. Im, I. J. Park, S. J. In, T. J. Kim, and Y. S. Lee, *J. Fluor. Chem.*, **130**, 1111 (2009).
18. H. Oda, A. Yamashita, S. Minoura, M. Okamoto, and T. Morimoto, *J. Power Sources*, **158**, 1510 (2006).
19. K. Yamamoto, Y. Koga, and S. Fujiwara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**,

- L123 (2001).
20. I. S Lim, S. H. Yoo, I. N. Park, and Y. S. Lee, *Carbon Letters*, **5**, 12 (2004).
  21. E. Raymundo-Pinero, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, *Carbon*, **41**, 1925 (2003).
  22. J. N. Kim, M. K. Choi, and R. Ryoo, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **29**, 413 (2008).
  23. G. Lota, B. Grzyb, H. Machnikowska, J. Machnikowski, and E. Frackowiak, *Chem. Phys. Lett.*, **404**, 53 (2005).
  24. E. Frackowiak, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1774 (2007).
  25. J. M. Lee, S. J. Kim, J. W. Kim, P. H. Kang, Y. C. Nho, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 66 (2009).
  26. H. Touhara and F. Okino, *Carbon*, **38**, 241 (2000).
  27. E. R. Thomas, H. J. Denisa, Z. Zhonghua, and G. Q. Lu, *Electrochem. Commun.*, **10**, 1594 (2008).
  28. M. Ramani, B. S. Haran, R. E. White, and B. N. Popov, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A374 (2001).
  29. J. Giraudet, M. Dubois, K. Guerin, C. Delabarre, A. Hamwi, and F. Masin, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 14143 (2007).