

전기이중층 커패시터의 성능에 미치는 산소/질소 함유 관능기들의 영향

김지은* · 권용갑**.*.*** · 이종기*** · 최호석*.*.***.†

*충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
**충남대학교 녹색에너지전문대학원
305-764 대전시 유성구 궁동 220
***한국과학기술연구원 에너지융합센터
136-791 서울시 성북구 화랑로 14길 5
(2012년 5월 28일 접수, 2012년 9월 21일 채택)

Influence of Oxygen-/Nitrogen-containing Functional Groups on the Performance of Electrical Double-Layer Capacitor

Jieun Kim*, Young-kab Kwon**.*.***, Joong Kee Lee*** and Ho-Suk Choi*.*.***.†

*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
**Graduate School of Green Energy Technology, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
***Center for Energy Convergence, Korea Institute of Science and Technology,
Hwarrang-ro 14-gil 5, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea
(Received 28 May 2012; accepted 21 September 2012)

요 약

본 논문에서는 전기이중층 커패시터(EDLC, Eclectical Double Layer Capacitor)의 전극소재로 쓰이는 활성탄소의 안정화를 위해 산소함유관능기를 최소화하고 질소함유관능기의 도입을 통해 유기용액계의 전해질을 가지는 EDLC의 축전용량을 개선하는 연구를 하였다. 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscopy), 후리에 변환 적외선분광기(FTIR, Fourier Transform Infrared), 자동원소분석기(EA, Elemental Analysis), 보엠(Boehm) 적정법, 충·방전 테스트 등의 분석법을 이용하여 그 결과를 확인하였다. 산 처리를 통하여 산소함유관능기가 도입되고 요소 처리를 통하여 질소함유관능기가 도입되었음을 확인하였다. 질소함유관능기 도입을 통하여 EDLC의 g 당 방전용량을 2 mA 상승시켰으며 빠른 속도로 최대 충·방전 성능을 달성하였다. 반면 산소함유관능기는 전해질 속의 전하가 탄소표면에 흡·탈착되는 것을 방해하기 때문에 낮은 방전용량을 보였고, 충·방전 횟수가 늘어남에 따라 방전용량의 큰 감소를 보여주었다.

Abstract – In this study, activated carbons (ACs) were modified as electrode materials for an electric double layer capacitor (EDLC) by controlling oxygen- and nitrogen-containing functional groups. The morphological and chemical properties of ACs were analyzed through scanning electron microscopy (SEM), fourier transform infrared (FTIR) spectrometer, automatic elemental analyzer (EA) and Boehm titration. Also, charge/discharge tests were performed to investigate the EDLC performance. Oxygen- and nitrogen-containing functional groups were introduced on the surface of ACs through acid and urea treatments, respectively. ACs with nitrogen-containing functional groups showed 2 mA increase of gravimetric discharge capacity and quick achievement of maximum charge/discharge performance. However, ACs with oxygen-containing functional groups showed low discharge capacity and its gradual decrease during further cyclic test, since the functional groups interrupted adsorption/ desorption of charges in the electrolyte on the surface of ACs.

Key words: Activated Carbon, Surface Modification, Oxygen-containing Functional Groups, Nitrogen-containing Functional Groups, Electrical Double-layer Capacitor

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hchoi@cnu.ac.kr

‡ 이 논문은 KAIST 박선원 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

전기이중층 커패시터는 기존의 이차전지에 비하여 전극과 전해질 계면으로의 단순한 이온의 이동이나, 표면화학반응에 의한 충전현상을 이용한 커패시터로서, 초 단위의 급속 충·방전 가능하며, 높은 충·방전 효율 및 반영구적인 사이클 수명 특성으로 보조배터리나 배터리 대체용으로 사용될 수 있는 차세대 에너지저장장치로 각광받고 있다[1].

전기이중층 커패시터의 구조는 두 개의 전극이 분리막을 사이에 두고 마주하고 있는 형태이다. 다공성 전극(electrode), 분리막(separator), 전해질(electrolyte), 집전체(collector) 및 케이스로 이루어져 있으며, 전하가 전극표면에 흡착 및 탈착되는 과정을 통하여 충·방전 이루어지게 된다[2].

전기이중층 커패시터의 전기화학적 성능은 전극물질에 의해 결정될 수 있는데, 높은 전기전도도, 넓은 비표면적, 내부식성, 고온 안정성, 균일한 기공구조, 가공성, 낮은 가격의 요구조건을 충족시켜야 한다. 주로 활성탄소, 산화구속, 전도성 고분자 등이 쓰인다. 그 중에서도 활성탄소는 낮은 가격, 응용성, 가공성, 화학적 안정성 등의 조건을 충족시켜 전극 소재로서 가장 널리 쓰이고 있다[3-5].

전기이중층 커패시터의 성능에 영향을 주는 활성탄소의 주요 인자로는 비표면적, 표면 결정구조, 기공 특성, 표면관능기 등이 있다. 이 중에서도 표면관능기는 전해질과의 젖음성, 영전하점(point of zero charge), 전기적 접촉저항, 이온 흡착, 자가 방전과 같은 커패시터의 성능에 중요한 영향을 주는 요소이다[6]. 표면관능기는 크게 산성, 염기성, 중성으로 나뉘며[7], 그 중에서도 안정성이 낮은 산성 산소함유관능기는 커패시터의 전기저항증가, 전해질 분해, 불안정성 등의 문제점을 유발하는 것으로 알려져 있다[6,8-9]. 이에 비하여 질소함유관능기들은 커패시터의 용량증가, 산화-환원 안정성, 사이클 안정성을 향상시키는 것으로 알려져 있다[10-12]. 따라서 커패시터의 성능 개선을 위해서는 계면저항을 유발하는 산소함유관능기의 제어와 질소관능기의 도입이 요구된다.

본 연구에서는 전기이중층 커패시터의 전극소재로 쓰이는 활성탄소의 산소관능기를 최소화하고, 질소관능기를 도입함으로써 전기이중층커패시터의 충전용량을 개선하고자 하였다. 각 실험조건에 따른 충전용량의 변화와 기존의 활성탄소와의 비교를 통한 성능개선 및 안정성 등을 알아보기 위하여 주사전자현미경, 후리에 변환 적외선 분광기, 자동원소분석, 보옴 적정법, 충·방전 테스트 등의 분석법들을 적용하였다.

2. 실험방법

2-1. 실험재료

본 연구에 사용된 활성탄소는 MSP-20 (Kansai. Cokes Co., 비표면적 2,190 m²/g, 세공부피 1.02 ml/g)를 사용하였다. 산소함유관능기의 영향을 알아보기 위하여 69%의 질산(Matsunoen Chemical LTD.)을 5 M으로 희석하여 사용하였다. 또한 질소관능기를 도입하기 위하여 전구체로 요소(Sigma-Aldrich)를 사용하였으며, 용매로는 에탄올(Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 활성탄소 내 산성 산소함유관능기의 정성 및 정량분석을 위하여 0.1 N 수산화나트륨(Samchun Chemical. Co.), 0.1 N 탄산나트륨(Samchun Chemical. Co.), 0.1 N 탄산수소나트륨(Sigma-Aldrich)을 사용하였으며, 0.1 N 염산(Samchun Chemical. Co.) 표준용액을 역적정제(back-titrant)로 사용하였다.

2-2. 활성탄소 표면에 기능성 관능기 도입

활성탄소에 질소관능기를 도입하기 위해, 활성탄소와 요소를 1:1의 질량비로 에탄올에 넣고 실온에서 6시간 정도 교반 후에 알코올을 증발시켜 활성탄소를 얻고, 120 °C 진공오븐에서 12시간 동안 충분히 건조시켰다. 건조시킨 활성탄소를 질소분위기에서 10 °C/min의 승온 속도로 950 °C에서 30분 동안 탄화시켰다.

산소관능기의 원소구성비 특성과 전기화학적 특성과의 상관성을 고찰하기 위해 활성탄소에 5 M의 질산용액을 가하고, 60 °C에서 4시간 동안 충분히 교반하며 반응시켰다. 산 처리가 완료된 활성탄소를 산이 완전히 제거될 때까지 증류수로 충분히 반복하여 세척한 후, 120 °C 진공오븐에서 12시간 동안 충분히 건조시켰다.

위의 방법에 의해서 처리된 시료들을 각각 다음과 같이 명명하였다. 기존의 처리하지 않은 활성탄소를 AC-1, 산 처리만 한 시료를 AC-2, 요소 처리한 시료를 AC-3, 산 처리하고 요소 처리한 시료를 AC-4로 명명하였다.

2-3. 표면분석

SEM (JEOL Co., JSM-7000F)을 이용하여 처리 전 후 활성탄소의 표면구조와 입자 크기의 변화를 관찰하였다.

2-4. 화학적 분석

열처리 전 후 각각의 시료에 대한 화학결합상태를 알아보기 위하여 FTIR(Bruker Co., ALPHA-P)을 이용하여 분석하였고, 활성탄소 내의 탄소, 산소, 질소, 수소의 함량을 알아보기 위해 자동원소분석기(Thermo Fisher Scientific Co., Flash EA 1112 series)를 이용하여 정성 및 정량 분석하였다. 활성탄소의 산소함유관능기 중에 산성 표면관능기의 양을 측정하기 위하여 보옴 적정 법을 적용하였다[13-15]. 보옴 적정 법은 산 염기 적정 법에 기반을 두고 있는 방법으로 서로 다른 pK_a 값의 염기를 활성탄소와 섞은 후, 활성탄소 표면의 산성 관능기와 반응 후 남은 염기의 양을 염산 표준용액으로 역적정(back-titration)을 통해 정량하는 방법이다. 적정은 자동전위차적정기(Mettler Toledo Co., G20)를 이용하였다.

2-5. 전기화학적 분석

개질 된 활성탄소 중에서 평균 입도크기가 5 μm 정도인 활성탄소만을 선별하여 커패시터의 전극을 제작하였다. 제작된 전극을 사용하여 2×2 파우치 셀을 만든 후, 충·방전 시험기(Wanatec Co., WBCS3000)를 사용하여 충·방전 특성을 확인하였다. 실험조건은 0~2.5 V 전압 범위에서 전류밀도 주사속도는 2 mA로 2회, 4 mA로 20회, 8 mA로 100회를 실시하였고, 용량은 음극의 무게 대비로 표시하였다. 실험은 상온에서 진행되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 활성탄소 표면의 미세형상 관찰

시료 입자 형상의 특징을 분석하기 위하여 SEM 분석을 진행하였고, Fig. 1의 왼쪽에서부터 (A)AC-1, (B)AC-2, (C)AC-3, (D)AC-4 시료의 SEM image를 나타내었다. 배율은 2000 배이며, SEM 사진으로부터 아무것도 처리하지 않은 활성탄소(AC-1)의 입자는 10 μm 이하의 크기를 가짐을 확인할 수 있다. 산 처리 후의 활성탄소(AC-2)를 보면 AC-1과 비교할 때 크기 면에서는 뚜렷한 차이가 없었으나,

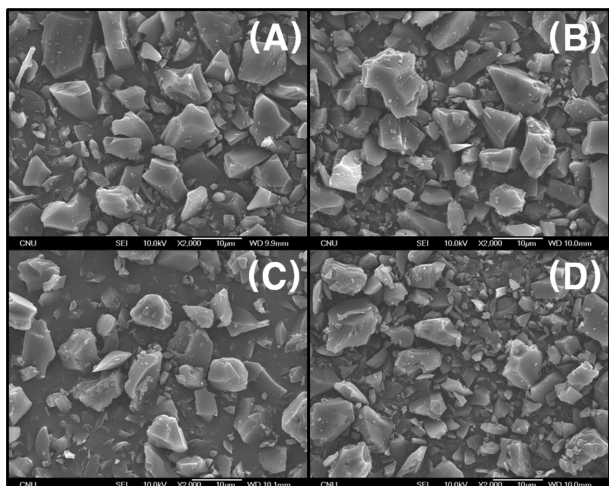


Fig. 1. SEM images of (A)AC-1, (B)AC-2, (C)AC-3 and (D)AC-4.

입자표면이 AC-1 보다는 덜 매끄러운 것으로 보아 산 처리에 의하여 입자 표면이 손상되었음을 나타내고 있다. 산 처리 후의 요소 처리를 한 활성탄소(AC-4)에서도 이와 같은 현상을 보이고 있다. 요소 처리한 활성탄소(AC-3)와 AC-4에서 열처리된 활성탄소에서의 입자의 크기는 AC-1 보다 작은 마이크로입자들이 더 많이 생성된 것으로 보이며, 이를 바탕으로 활성탄소는 고온의 탄화 과정을 통하여 작은 크기의 입자 비율이 증가한다는 것을 알 수 있다. 그러나 전체적으로 보았을 때 처리방법에 따른 활성탄소의 겉보기 변화는 크지 않았다.

3-2. 활성탄소의 관능기 분석

3-2-1. FTIR spectrum 분석

각각의 시료에 대하여 산 처리 및 요소처리를 통해 처리 전 후의 활성탄소 표면에 존재하는 관능기를 분석하기 위하여 FTIR spectrometer를 이용하고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 시료의 스펙트럼에서 볼 수 있듯이 1,700, 1,050 cm^{-1} 에서 각각 나타나는 carboxyl group의 C=O 결합과, O-H 결합을 갖는 peak를 확인할 수 있다. AC-1와 비교하여 AC-2에서 그 두 결합과 대응하는 peak의 세기가 증가함을 볼 수 있는데, 이는 산 처리를 통하여 활성탄소 표면에 산소함유관능기가 많이 도입되었음을 보여주고 있다. AC-3는 AC-1 보다 C=O peak가 감소하고 O-H peak는 약간 증가하는 경향을 보이며, AC-4는 AC-2 보다 C=O, O-H peak가 감소하는 경향을 보이는데, 이는 열처리를 통하여 활성탄소 표면의 산소가 제거되었기 때문에 나타난 현상으로 보인다. 1,530, 1,330 cm^{-1} 는 asymmetric NO_2 와 symmetric NO_2 진동을 나타내는 peak로 AC-2에서 그 peak의 세기가 가장 강하게 나타난 것을 관찰할 수 있는데, 이로부터 질산을 이용한 산 처리 후에 활성탄소 표면에 N-O 결합이 증가한 것으로 보인다. 그러나 AC-3와 AC-4에서는 그 세기가 작아졌는데 열처리 후

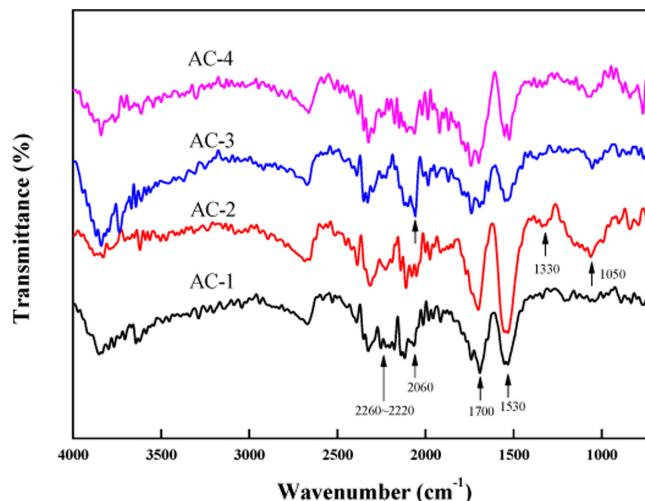


Fig. 2. FTIR spectra of samples.

에 표면의 N-O 결합이 감소하는 것을 알 수 있다. AC-1과 비교하여 AC-3에서 2,060 cm^{-1} 의 C=N peak는 증가하였고, 2,260-2,220 cm^{-1} 의 C=N peak는 약간 감소함을 보이는데, 이는 요소 처리 후 열처리 하는 과정에서 질소함유관능기의 삼중결합이 끊어져 이중결합으로 되었거나, pyridine type의 질소결합이 증가하였기 때문으로 알려져 있다[16-18]. 전체적인 스펙트럼의 변화를 보면 처리하기 전의 활성탄소 표면에 산소와 질소가 함유되어있는 것을 알 수 있었고, 산 처리를 통하여 표면의 산소를 포함하는 관능기가 증가되었으며, 요소 처리를 통하여 이중결합을 가지는 질소함유관능기의 증가를 볼 수 있었다.

3-2-2. 원소분석

시료 내의 C, O, N, H를 정량적으로 분석하기 위하여 원소분석을 진행하였다. Table 1은 활성탄소의 표면에 존재하는 각 성분을 wt%로 나타내었다. 전체적으로 비교하여 보았을 때 산 처리 후 산소의 함량이 16.99 wt%로 제일 높고, 열처리 후에 산소함량이 AC-3에서 1.10 wt%, AC-4에서 2.00 wt%로 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 또한 산 처리와 요소 처리 후에 질소의 함량이 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 산 처리 후의 질소함량이 높아지는 것은 HNO_3 와 활성탄소와 반응하였을 때 활성탄소 표면에 NO_3 가 생성된 것으로 보이며 이를 통해 질소 함량이 증가한 것으로 보인다. 탄소 대비 산소의 원소구성비를 보면 AC-2가 제일 높은 값을 나타내고 있고, 탄소 대비 질소의 원소구성비에서는 AC-4가 제일 높은 값을 나타내고 있다.

3-2-3. Boehm titration 분석

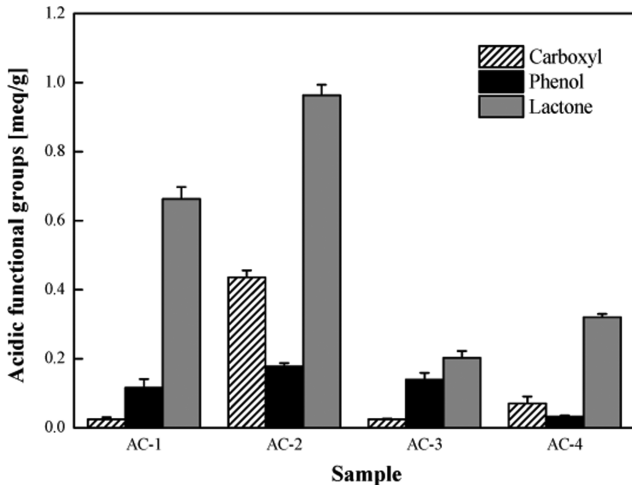
Boehm titration을 통해 처리 전 후의 활성탄소의 산성산소함유관

Table 1. Elemental analysis of samples

	atomic %				weight %					
	C	O	N	H	C	O	N	H	O/C	N/C
AC-1	95.71	1.23	0.00	0.03	98.31	1.68	0.00	0.00	1.71	0.00
AC-2	66.32	10.25	0.24	0.99	82.55	16.99	0.35	0.10	20.58	0.43
AC-3	98.59	0.83	0.68	0.03	98.11	1.10	0.79	0.00	1.13	0.80
AC-4	96.64	1.50	0.98	0.05	96.84	2.00	1.15	0.00	2.07	1.19

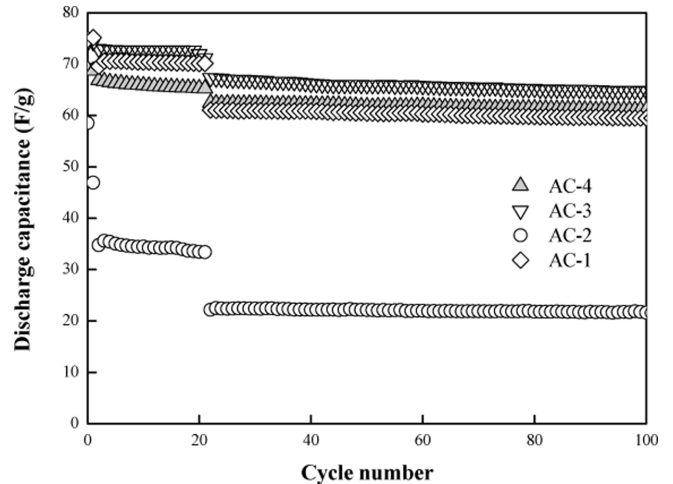
Table 2. Contents of acidic oxygen-containing functional groups on samples' surface

Sample	Acidic surface functional groups [meq/g]			
	Carboxyl	Phenol	Lactone	Acidity
AC-1	0.024	0.116	0.662	0.802
AC-2	0.436	0.177	0.963	1.576
AC-3	0.024	0.139	0.202	0.365
AC-4	0.070	0.032	0.319	0.422

**Fig. 3. Distribution of acidic oxygen-containing functional groups on samples' surface.**

능기(이하 산성관능기)의 변화를 알아보았다. Table 2는 각각의 산성 관능기들의 함유량과 산성관능기의 총 함량인 Acidity를 기술하였고, Fig. 3에 그 내용을 그래프로 도식화하였다. Table 2에 시료들의 산성관능기의 총 함유량을 나타내는 acidity를 보면 산 처리를 한 AC-2에서 acidity가 가장 높은 값을 보이며, 열처리 후에 그 값이 낮아지는 것을 볼 수 있다. 각각의 산성관능기를 도식화한 Fig. 3에서 아무 것도 처리하지 않은 시료의 산성관능기를 살펴보면 AC-1의 함유량은 lactone, phenol, carboxyl 순으로 함유량이 많음을 보였다. 그러나 산 처리 후 산성관능기의 함량은 lactone, carboxyl, phenol 순으로 변화하였다. 또한 Table 2에서 확인할 수 있듯이 AC-2의 lactone과 phenol의 함량은 약 1.5배 증가하였으나 carboxyl은 약 18배 증가하였다. 이를 통해 산 처리 후 활성탄소에 다른 관능기보다도 carboxyl 기가 많이 증가하였음을 보인다. 특히, 산성관능기 중에서도 carboxyl ($pK_a=2.0\sim4.0$)과 lactone ($pK_a=4.0\sim7.0$)은 산 해리 상수의 pK_a 값이 phenol ($pK_a=7.0\sim10.0$) 보다 낮아 이온화가 잘된다[19]. 그로 인해 carboxyl, lactone은 EDLC에 좋지 않은 영향을 주기 때문에 두 산성관능기를 중점적으로 감소시키는 제어 기술이 필요하다.

열처리 후의 시료인 AC-3와 AC-4의 acidity는 공통적으로 감소하였으며 그 값이 AC-3에서 더 많이 감소되었는데, 산 처리를 하여 산성관능기가 많이 도입되었기 때문이다. 특히, 앞서 말한 Fig. 2의 FTIR spectrum 결과에서 확인할 수 있듯이 AC-3는 AC-1 보다 C=O peak가 감소하고 O-H peak는 약간 증가하는 경향을 보였다. 이는 요소 처리 후에 C=O를 포함하는 carboxyl, lactone의 함량이 감소하여 C=O peak가 감소한 것으로 보이며, O-H peak 세기의 증가는 O-H 결합을 가지고 있는 phenol의 함량이 미량 증가하였기 때문이라고

**Fig. 4. Change of discharge capacitance with respect to cycle number.**

보인다. AC-4 또한 FTIR 결과에서 AC-2 보다 C=O, O-H peak가 모두 감소하는 경향을 보이는데, 이 역시 각각의 관능기를 포함한 산성관능기가 감소하였기 때문이라고 생각된다. 전체적인 결과로서, AC-1 보다 carboxyl, lactone의 함량이 상대적으로 감소한 AC-3, AC-4에서 EDLC의 성능이 향상될 것으로 보이며, 그 중에서도 carboxyl과 lactone의 함량이 제일 낮은 AC-3의 성능이 가장 뛰어난 것으로 사료된다.

3-3. 충방전 특성

활성탄소 내의 관능기의 변화에 따른 전기이중층 커패시터의 성능을 알아보기 위해 충-방전 테스트를 진행하였다. Fig. 4는 사이클 진행에 따른 활성탄소의 방전용량을 나타낸 그래프이다. 전체적으로 모든 활성탄소가 충-방전 반복함에 따라 방전용량이 떨어짐을 볼 수 있었다.

주사속도가 증가함에 따라 모든 활성탄소는 방전용량이 감소하며 사이클 안정성이 떨어지는 모습을 보였다. 이를 IR 드롭이라 하며, 커패시터에서 급격하게 전류를 나오게 하면 전류와 내부저항의 곱만큼 전압이 떨어지고 출력밀도가 감소하는 현상을 뜻한다. 주사속도를 4 mA에서 8 mA로 증가시키는 전후의 결과를 보면 AC-1, AC-2, AC-3, AC-4는 각각 IR 드롭 현상을 보이며 방전용량이 9 F/g, 11 F/g, 4 F/g, 3 F/g 정도 감소하였다. 이를 통하여 산성관능기의 함량이 증가할수록 내부저항이 증가하며, 열처리를 통해 산성관능기를 감소시킴으로서 내부저항이 감소함을 확인할 수 있다. 또한, AC-4가 AC-3 보다 작은 방전용량 감소 값을 보인다. 이는 위의 원소분석과 연관지어 보았을 때 질소의 함량이 내부저항을 줄여주는 것이라고 생각된다.

아무것도 처리 하지 않은 활성탄소 AC-1은 초기용량 75 F/g으로 주사속도를 2 mA에서 4 mA로, 4 mA에서 8 mA로 증가시킬수록 용량은 각각 7.4, 13% 감소함을 보이며 8 mA 주사속도에서 약 61 F/g을 용량을 갖는 것을 확인하였다. 요소 처리 후 열처리를 한 AC-3는 사이클이 진행됨에 따라 방전용량이 약 5.4% 감소하였으나 거의 67 F/g을 유지하며 가장 높은 방전용량을 나타내었고, AC-1과 비교하였을 때 6 F/g 높은 용량을 나타내었다. 산 처리 후 요소 처리 한 AC-4는 초기 사이클 횟수 22회까지 AC-1의 방전용량에 못 미쳤다. 그러나 충-방전 횟수가 22회가 넘어가면서 약 4.3%의 가장 작은 감소 폭으로 하강하며 AC-1 보다 약 1 F/g 높은 방전용량을 유지했다.

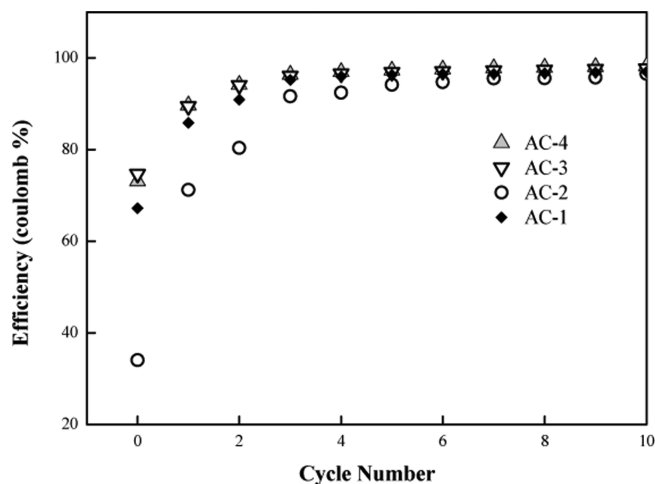


Fig. 5. Efficiency change with respect to cycle number.

Table 1에서 AC-3과 AC-4의 원소함량을 대조해보면 AC-4가 AC-3보다 질소와 산소의 함량이 더 많은 것을 확인할 수 있는데 이를 방전용량과 연관지었을 때, 질소의 도입은 방전용량과 효율을 증가시키나, 산소의 함량에 따라 방전용량에 영향을 줄 수 있음을 추측해 볼 수 있다.

산 처리를 통해서 산소함유관능기를 포함한 AC-2는 초기 사이클에서부터 46 F/g의 낮은 방전용량을 나타내었다. 이는 질소함유관능기를 포함한 활성탄소 AC-3과 AC-4와 비교하여 약 절반정도 되는 값을 나타낸다. 또한 사이클 22회를 넘어가면서 방전용량이 34% 하강한 22 F/g으로 사이클 안정성이 급격히 낮아지는 것을 볼 수 있었다. 이는 산소함유관능기가 방전용량을 현격히 감소시키는 원인이 된다는 것을 보여준다.

각각의 시료에 대한 초기 용량 효율을 Fig. 5에 나타내었고, 사이클이 진행됨에 따라 얼마나 빠르게 최대 임계효율까지 상승하는지 비교할 수 있었다. AC-1은 초기 효율이 85%에서 사이클이 증가함에 따라 효율도 점점 증가하는 현상을 보인다. AC-3는 초기부터 74%의 효율을 나타내며 AC-1보다 향상된 충·방전 효율을 보인다. 또한 4번의 사이클 진행 이후 최대효율에 다다르며 안정적인 고신속한 충·방전 효율을 보였다. AC-4와 AC-1의 초기 충·방전 효율은 AC-3보다 낮지만, 사이클이 진행됨에 따라 빠르게 회복함을 볼 수 있다. 하지만 산소함유관능기를 포함한 AC-2는 초기 충·방전 효율이 34%이며 8번의 사이클 진행 이후에야 95%에 다다르게 되었다. 이와 같은 수치는 원 시료인 AC-1과 질소관능기를 포함한 활성탄소 AC-3, AC-4와 비교했을 때 월등히 떨어지는 효율이다. 이를 통해 열처리를 통한 산소함유관능기 제거와 질소관능기의 도입은 충·방전율과 방전용량의 증가를 가져왔음을 추측할 수 있었다.

또한 Fig. 1의 SEM 분석에 의하여 화학적 처리와 열처리된 활성탄소의 입자크기 및 형태에는 변화가 없음을 확인하였는데, 이것으로부터 각종 화학처리와 열처리에 의한 전기이중층 커패시터 성능의 변화는 앞에서 고찰해 온 바와 같이 세공의 변화에 의한 영향과 표면의 화학적 특성 변화에 의하여 나타나는 것으로 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 산 처리 및 요소 처리 후 열처리를 통하여 제조된

질소 및 산소 관능기가 결합된 활성탄소의 표면특성을 살펴보고 이에 따른 전기이중층 커패시터의 전극특성을 고찰하였다.

본 실험에서 사용된 활성탄소 AC-1은 기공의 구조가 비교적 일정한 재료로서 처리하지 않은 상태에서도 높은 사이클 안정성과 방전 효율이 나타났다. 이를 화학적 처리에 의하여 질소관능기를 도입하고 열처리에 의하여 표면관능기를 제어하였다. 그 결과 활성탄소의 겉보기 표면은 큰 변화가 없었으나, 산 처리에 의해 산소함유관능기가 증가하였고 요소 처리에 의해 질소함유관능기가 도입되었다. 또한 열처리를 통하여 활성탄소 내의 산소함유관능기의 함량이 감소되었음을 확인할 수 있었다.

질소함유관능기가 도입된 활성탄소를 커패시터의 전극재로서 사용하는 경우, 원 시료에 비하여 방전용량과 사이클 특성이 향상되었다. 방전용량을 최대 6 F/g 상승시켰으며, 산소함유관능기를 도입한 활성탄소와 비교하였을 때 45 F/g 정도 높은 방전용량을 나타내었다. 또한 사이클이 진행됨에 따라서 빠른 속도로 최대 충·방전 효율을 회복함을 보였다. 반면 AC-2의 효율은 충·방전 횟수가 늘어남에 따라 큰 폭으로 하강함을 보이며, 이는 산소함유관능기가 전해질 속의 전하가 탄소표면에 흡·탈착되는 것을 방해하기 때문이라고 판단된다. 따라서 열처리를 통해 산소함유관능기를 줄여주거나 질소함유관능기를 도입하는 방법이 강구되어야 하겠다.

감 사

본 논문은 2011년도 KIST-Hub 방문연구지원사업과 (재)포항산업과학연구원 탄소소재연구실의 지원에 의한 것으로 이에 감사를 드립니다.

사용기호

pK_a : the acid dissociation constant

참고문헌

1. <http://203.253.128.6:8088/servlet/eic.wism.EICWeb>.
2. Bruke, A., "Ultracapacitor: why, how, and where is the technology," *J. Power Sources*, **91**, 37-50(2000).
3. Sharma, P. and Bhatti, T. S., "A Review on Electrochemical Double-layer Capacitors," *Energy Conv. Manag.*, **51**, 2901-2912 (2010).
4. Frackowiak, E. and Beguin, F., "Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors," *Carbon*, **39**, 937-950(2001).
5. Inagaki, M., Konno, H. and Tanaike, O., "Carbon Materials for Electrochemical Capacitors," *J. Power Sources*, **195**, 7880-7903 (2010).
6. Pandolfo, A. G. and Hollenkamp, A. F., "Carbon Properties and Their Role in Supercapacitors," *J. Power Source*, **157**, 11-27(2006).
7. Boehm, H. P., "Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and Other Carbons," *Carbon*, **32**, 759-769(1994).
8. Qu, D., "Studies of the Activated Carbons Used in Double-layer Supercapacitors," *J. Power Sources*, **109**, 403-411(2002).
9. Beguin, F. and Frackowiak, E., *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*, CRC Press, 187(2009).

10. Frackowiak, E., Lota, G., Machnikowski, J., Vix-Guterl, C. and Beguin, F., "Optimisation of Supercapacitors Using Carbons with Controlled Nanotexture and Nitrogen Content," *Electrochim. Acta*, **51**, 2209-2214(2006).
11. Lota, G., Grzyb, B., Machnikowska, H., Machnikowski, J. and Frackowiak, E., "Effect of Nitrogen in Carbon Electrode on the Supercapacitor Performance," *Chem. Phys. Letters*, **404**, 53-58(2005).
12. Hulicova, D., Kodama, M. and Hatori, H., "Electrochemical Performance of Nitrogen-Enriched Carbons in Aqueous and Non-Aqueous Supercapacitors," *Chem. Mater.*, **18**, 2318-2326(2006).
13. Boehm, H. P., "Surface Oxides on Carbon and Their Analysis: a Critical Assessment," *Carbon*, **40**, 145-149(2002).
14. Goertzen, S. L., Theriault, K. D., Oickle, A. M., Tarasuk, A. C. and Andreas, H. A., "Standardization of the Boehm Titration. Part I. CO₂ Expulsion and Endpoint Determination," *Carbon*, **48**, 1252-1261(2010).
15. Oickle, A. M., Goertzen, S. L., Hopper, K. R., Abdalla, Y. O. and Andreas, H. A., "Standardization of the Boehm Titration: Part II. Method of Agitation, Effect of Filtering and Dilute Titrant," *Carbon*, **48**, 3313-3322(2010).
16. Shen, W., Li, Z. and Liu, Y., "Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon," *Recent Patents on Chemical Engineering*, **1**, 27-40(2008).
17. Seredych, M., Hulicovajurcakova, D., Lu, G. and Bandosz, T., "Surface Functional Groups of Carbons and the Effects of Their Chemical Character, Density and Accessibility to Ions on Electrochemical Performance," *Carbon*, **46**, 1475-1488(2008).
18. Chingombe, P., Saha, B. and Wakeman, R. J., "Surface Modification and Characterisation of a Coal-based Activated Carbon," *Carbon*, **43**, 3132-3143(2005).
19. Leon, Y., Leon, C. A. and Radovi, L. R., "Interfacial Chemistry and Electrochemistry of Carbon Surfaces," *Chem. Phys. Carbon*, *Marcel Dekker*, **24**, 213-310(1994).