

전기이중층 커패시터용 질소성 작용기를 이용한 개질 활성탄의 전기화학적 특성

양정진¹ · 최영주¹ · 김한주² · 육영재² · 박수길^{1,*}

¹충북대학교 공업화학과, ²(주)퓨리켄

(2013년 1월 16일 접수 : 2013년 3월 24일 채택)

Electrochemical Characteristics of Reforming Activated Carbon with Nitrogenous Functional Group for Electric Double Layer Capacitor

Jeong-Jin Yang¹, Young-Joo Choi¹, Han-Joo Kim², Young-Jae Yuk², Soo-Gil Park^{1,*}

¹Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, 53 Nasudong-ro, Heungdeok-gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

²Factory block 2nd, 474 Jicji-daero beon-gil 60 Heungdeok-gu, Cheongju, Chungbuk 361-290, Korea

(Received January 16, 2013 : Accepted March 24, 2013)

초 록

전기이중층 커패시터용 활성탄의 정전 용량 향상을 위해 우레아를 이용해 활성탄 표면에 펩티드 결합을 유도하였다. 우레아 도입에 따른 활성탄은 소성과정을 거쳐 안정화되었으며, 전기화학적 특성을 순환전류 전압법을 이용하여 정전 용량을 관찰하고, 임피던스를 통해 저항 변화를 관찰하였으며, 충방전 평가를 통해 사이클 성능을 관찰하였다. 결과적으로 질소성 작용기의 도입으로 정전 용량은 기존 탄소재에 비해 약 22.9%의 향상을 이루었으며, 저항 감소 및 우수한 사이클 성능을 나타냄을 확인하였다.

Abstract : In order to improve capacitance of activated carbon for electric double layer capacitors, peptide bond was induced on the surface of the activated carbon by urea. Urea induced activated carbon has been stabilized through carbonization. Electrochemical characteristics was observed by cyclic voltammetry for specific capacitance, electrochemical impedance spectroscopy for measuring resistance and charge-discharge for testing the cyclic ability. In the result, specific capacitance is increased about 22.9% than the activated carbon. And it shows excellent cycle performance and decreasing resistance with the introduction of nitrogen functional groups.

Keywords : Activated carbon, Modified activated carbon, Nitro-functional group, Electric double layer capacitors

1. 서 론

전자 기기의 발달로 휴대용 전원의 대전류 특성에 필요한 저장 장치 및 백업 저장 장치의 필요성이 증대되었다. 이에 전기이중층 커패시터의 높은 파워 밀

도와 빠른 응답속도는 전자 기기의 대전류 특성을 보완할 수 있는 차세대 저장 매체이다. 하지만 낮은 에너지 밀도로 초고용량화가 절실히 필요하다. 전기화학적 커패시터의 초고용량화를 목적으로한 연구의 대부분은 리튬 이온 2차 전지의 저장 메커니즘을 한쪽 전극에 유도하는 하이브리드 타입의 커패시터가 많이 연구되고 있으며, 분류는 양극 영역에서 산화 환원 반응

*E-mail: sgpark@cbnu.ac.kr

을 유도하고 음극 영역에서 전기이중층 반응을 유도하는 경우와 반대로 양극 영역에서 전기이중층 반응을 유도하고 음극 영역에서 산화 환원 반응을 유도하는 경우이다.¹⁻⁵⁾ 양극 영역에서 산화 환원 반응을 유도하는 경우 파워 밀도 특성이 우수한 리튬 이온 2차 전지의 양극재 물질이 주로 사용되고 있으며, 음극 영역에서 산화 환원 반응을 유도하는 경우 리튬 이온 2차 전지의 탄소계 음극재와 금속 산화물 형태로 구분할 수 있다. 하지만 탄소계의 적용시 안정적인 전위 구동을 목적으로 리튬을 도핑하는 공정을 추가해야 하는 단점을 안고 있다. 이와 같은 하이브리드 커패시터의 단점은 에너지 밀도 향상을 위해 파워 밀도 감소를 감안하고 진행되고 있으며, 소재의 변화에 따른 저항 증가의 문제점으로 제시되기도 한다.²⁾ 최근 전기이중층 자체만을 이용한 에너지 저장 장치의 전기이중층 커패시터를 목적으로 적용 소재를 Graphene으로 변화하는 연구도 진행중이다.⁶⁻⁸⁾ 하지만 Graphene의 경우 전극 구성의 어려움과 Graphene의 안정적인 제조의 어려움 등의 문제를 안고 있다. 본 연구에서는 에너지 밀도 향상을 목적으로 전기이중층 커패시터의 주 물질인 활성탄의 표면 처리를 통해 기존의 활성탄보다 저가의 활성탄을 이용하여 표면을 개질함으로써 얻어지는 전기화학적 특성을 관찰하고자 하였다. 전해액내의 전하에 의해 형성되는 전기이중층은 인가되는 전압에 비례하며, 전해액에서 전극으로 혹은 전극에서 전해액으로의 전자의 이동이 이루어지지 않아야 하며, 전극내에서 안정적인 전위를 유지하여야 한다. 전기이중층 커패시터의 활성탄 표면의 작용기 중 산소성 작용기에 의한 전극과 전해액간 전자이동의 원인으로 가스 발생과 사이클 성능 감소를 이루는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 본 연구에서는 활성탄 표면의 작용기를 Urea 도입을 통해 질소성 작용기가 풍부한 상태를 만들고 이를 탄화시켜, 활성탄 표면의 작용기를 변화시키고자 하였다.¹⁰⁻¹³⁾ 이에 따른 전기화학적 특성과 전기이중층 커패시터에 적용하였을 때의 성능 변화에 대하여 관찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 소재 합성

활성탄의 표면에 Nitro 작용기를 부가하기 위해 활성탄을 황산과 질산을 이용하여 활성탄 표면에 Hydroxide 작용기를 부가한다. 황산과 질산을 1:3의 질량 비율로 혼합하여 혼합산을 제조하여 활성탄을 첨가하여 약 70°C에서 30분간 교반한다. 교반후 수세 과정을 거쳐 60°C에서 건조하여 잔류 수분을 제거한다. 제거된 활성탄을 formic acid 0.6 M 용액에 넣고 교

반 후 Urea를 활성탄의 질량 비율에 50% 만큼 첨가하여 교반한다. 24시간 교반하여 제조된 활성탄을 염산 0.1 M을 이용하여 미 반응물을 제거하고 수세 과정을 거쳐 제조된 활성탄을 회수하여 완전 건조한다. 제조된 활성탄 표면의 안정화를 위해 400, 500, 600°C에서 소성 과정을 수행하였다. 제조된 활성탄의 분석은 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 표면 변화를 관찰하였고 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석을 통해 표면 관능기의 함량 및 질소성 관능기 특성을 관찰하였다. 제조된 샘플 명은 초기 활성탄의 경우 Raw carbon(R_C), 질소성 관능기 도입 이후 Nitrogen Carbon(N_C), 소성 후 탄소재 Nitrogen carbon 400, 500, 600°C(N_C400, N_C500, N_C600)으로 명명하였다.

2.2. 전기화학적 특성 평가

전기화학적 특성을 관찰하기 위해 제조된 활성탄을 활물질로 고휘분 함량 85 wt%로 첨가하고 도전제(Super-p)를 7 wt% 바인더로 CMC(Carboxyl methyl cellulose)를 1 wt% SBR(Styrene butadiene rubber)과 PTFE(Polytetrafluoroethylene)를 각각 3.5 wt% 첨가하여 슬러리 제조 후 20 μm 알루미늄 호일에 100 μm 두께로 코팅하여 전극을 제조하였다. 셀 조립은 리튬 메탈을 상대 전극과 기준 전극으로 사용하여 2016 Coin Cell을 이용하여 조립하였으며, 전해액은 1 M LiBF₄/PC와 1 M TEABF₄/PC를 이용하였다. 제조된 셀은 순환 전류 전압법(Cyclic voltammetry, CV)을 이용하여 정전 용량과 전기화학적 특성을 확인하였으며, 충방전을 통해 사이클 특성을 관찰하였다. 또한 저항과의 관계를 확인하기 위해 교류 임피던스(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)를 OCV (Open Circuit voltage)에서 100 kHz에서 10 mHz 영역에서 측정하였다. CV를 이용한 단위 질량당 정전 용량 계산은 아래의 식을 통해 계산하였다. 충방전 사이클은 최대 전압 3 V를 기준으로 40-80%(1.2-2.4 V) 영역에서 충전 20초 정전압유지(2.4 V) 10초, 방전 20초로 이루어지도록 설정하였다.

$$C_{spec} = \frac{1}{m} \int_{V_1}^{V_2} i dt$$

3. 결과 및 고찰

활성탄 표면에 일정 함량의 질소 도입을 목적으로 활성탄 표면에 카르복실(-COOH) 작용기를 도입하고 우레아를 이용하여 펩티드 결합을 유도하였다. 활성탄 표면에 질소성 관능기의 도입 과정에서 활성탄의 표면

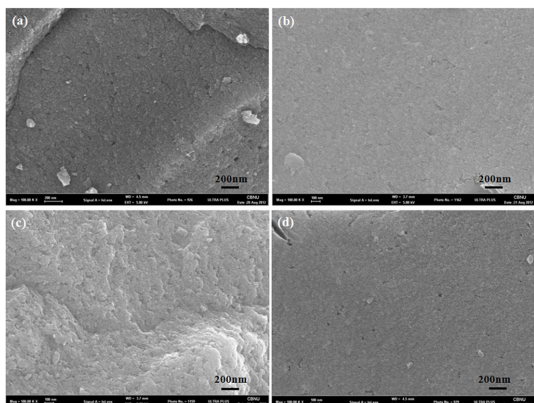


Fig. 1. SEM images of (a) activated carbon(R_C), (b) Treatment activated carbon by acid(A_C), (c) urea treatment activated carbon(N_C) and (d) 400°C heating activated carbon(N_C400).

변화 관찰 결과를 Fig. 1에 나타내었으며, Fig. 1(a)는 처리되지 않은 활성탄의 표면으로 활성탄 미세 입자가 존재하고 매끄럽지 못한 표면 형태를 이룬다. 산처리를 통해 표면에 카르복실 작용기가 도입 될 경우 불순물 제거 효과가 같이 일어나 Fig. 1(b)와 같이 (a)보다는 매끄러운 상태를 유지한다. 하지만 Fig. 3(c)는 우레아의 도입으로 활성탄 표면은 매우 불규칙하고 거친 형태로 변화하게 되며, 이는 우레아의 입자가 뭉침

현상 혹은 미 반응물의 잔존으로 이루어지는 것으로 생각된다. Fig. 1(d)의 경우 400°C에서 열처리 된 질소가 도입된 활성탄으로서 미 반응물로 잔존하던 우레아가 탄화 공정을 통해 제거 되어 초기의 산처리 상태와 유사한 표면 형태를 이루는 것으로 관찰되었다.

Fig. 2는 질소성 관능기의 도입 결과를 관찰하기 위한 XPS 분석 결과로서 질소성 작용기가 활성탄의 표면에 합성되었음을 관찰 할 수 있다. 390~410 eV 구간에서 질소성 관능기의 결합에너지 특성을 관찰 할 수 있으며 Fig. 2(a)에서 405.5 eV 영역에서 관찰되는 활성탄 표면에 흡착되어 있는 질소는 열처리 온도가 증가할수록 감소하여 600°C 소성 샘플 N_C600에서는 관찰되지 않는 것을 알 수 있다. 질소성 작용기 중 N-6(Pyridinic nitrogen)는 N_C 샘플에서는 거의 관찰되지 않지만 소성 과정을 거쳐 증가함을 확인 할 수 있다. 이는 Pyridinic nitrogen의 경우 탄소 원자와의 공유 결합 형성이 필요하며, 반응과정 내에서 우레아 결합만으로 형성되기 어려워 일정 온도 이상의 소성과정이 필요하기 때문으로 사료 된다. 또한 N-X(N-Oxide 계열)의 경우 N_C에서의 함량은 27.5%를 나타내지만 소성 과정을 거치며, 수분 증발과 동시에 탈수화 반응으로 함량이 감소하는 것으로 판단된다. 기타 N-5(pyrrlic nitrogen), N-Q(Quaternary nitrogen) 등은 초기 N_C 샘플과 큰 차이를 보이지 않는 것으로 관찰 결과 확인하였다.

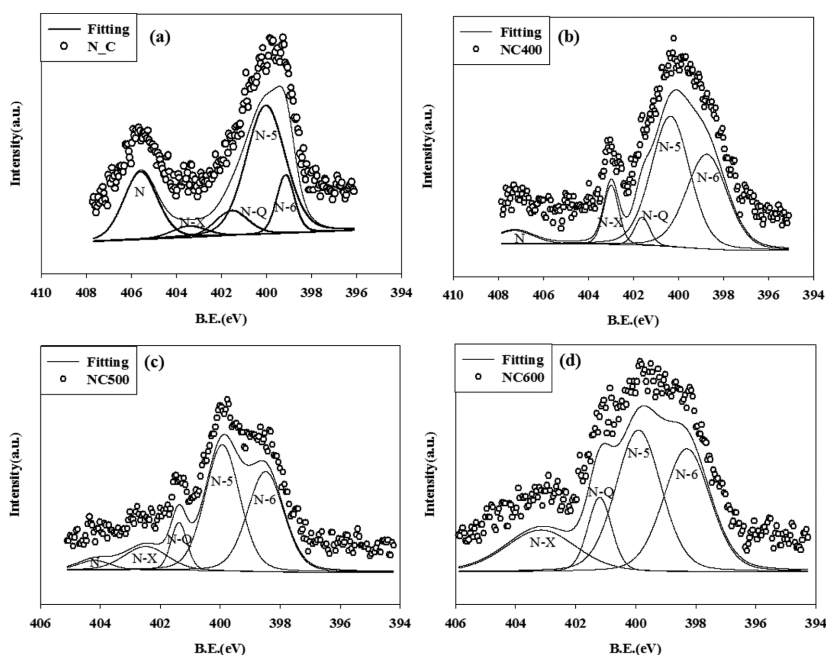


Fig. 2. The XPS spectra of (a) N_C, (b) N_C400, (c) N_C500 and (d) N_C600.

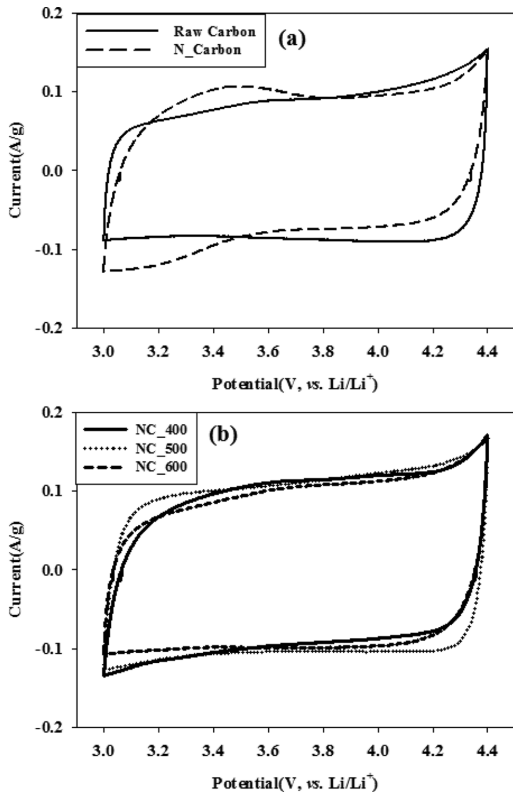


Fig. 3. Cyclic voltammograms of (a) Raw activated carbon(R_C) and Urea treatment activated carbon(N_C), (b) Heating treatment carbon(N_C400, 500, 600).

Fig. 3은 Cyclic voltammetry 측정 결과로서 리튬을 기준으로 3 V에서 4.4 V까지 측정된 결과이다. Fig. 3(a)는 R_C와 N_C를 비교한 결과로서 초기 활성탄의 정전 용량은 83.9 F/g을 나타내고 우레아가 도입된 N_C는 약 82.5 F/g을 나타낸다. 우레아가 도입된 N_C의 경우 표면 작용기 특성과 미반응 우레아 특성으로 인해 3.2에서 3.4 V 영역에서 산화 반응이 진행되는 것으로 예상되어 지며, 그 특성이 가역적인 반응을 이루지는 못하는 것으로 판단된다. 하지만 이와 같은 특성은 소성 과정을 통해 측정된 Fig. 3(b)에서와 같이 모두 사라지는 것을 알 수 있다. 측정된 결과 값은 Table 1에 나타내었으며, N_C400과 N_C500은 초기 R_C에 비해 각각 약 11.0%, 22.9%의 정전 용량 향상

Table 1. Capacitance to calculate the results measured by cyclic voltammetry

	R_C	N_C	N_C400	N_C500	N_C600
Capacitance (F/g)	83.9	82.5	93.1	103.1	92.1

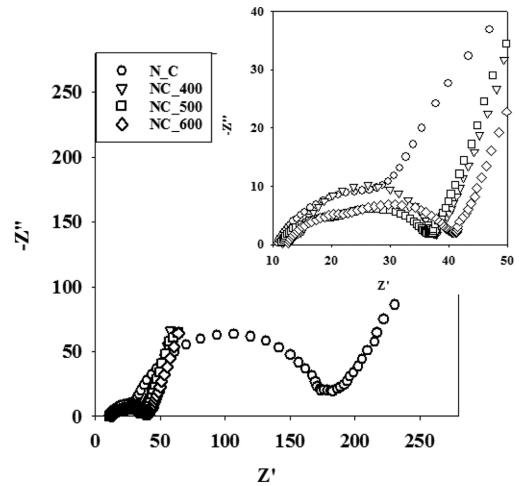


Fig. 4. Electrochemical impedance spectra of the samples.

효과를 나타낼 수 있다. 이와 같은 정전 용량의 향상은 앞서 설명한 질소성 작용기의 도입에 의해 활성탄 표면의 개질에 의한 특성 향상으로 판단되며, 질소성 작용기의 전자 끌림 현상에 의한 양자 우물 효과로 활성탄 표면에 흡착되는 이온의 특성을 강화하는 것으로 사료 된다.¹⁴⁾ 또한 표면 작용기의 변화에 의해 형성되는 편극 저항을 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig.4에서와 같이 각 샘플의 고주파수 영역의 직렬 저항값은 크게 차이를 보이지 않지만 특징적으로 N_C 샘플의 경우 약 183Ω 영역에서 편극 저항이 관찰되므로 직렬 저항값 10.8Ω을 빼고 약 172.2Ω의 편극 저항 값을 나타낸다. 이와 같은 특성은 앞서 CV 결과와 같이 표면 작용기 특성과 미반응 우레아 특성으로 인한 저항 증가로 판단되며, 소성 과정을 거쳐 표면 작용기를 제거 할 경우 편극 저항 특성이 회복되는 것으로 판단된다.

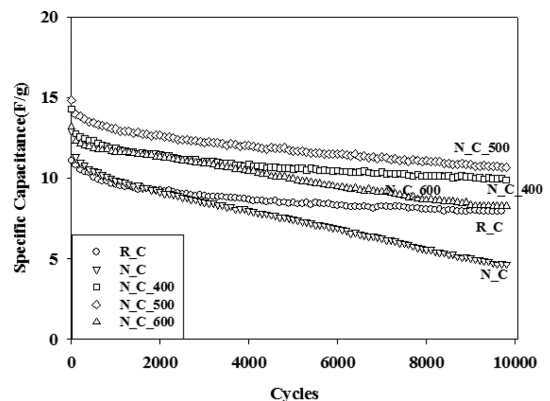


Fig. 5. Charge-discharge behavior of the samples.

Fig. 5는 제조된 활성탄을 대칭 전극으로 사용하여 사이클 특성을 관찰한 결과로서 R_C를 기준으로 급격한 사이클 특성 감소를 나타내는 샘플은 N_C, N_{C600}이며, N_{C400}, N_{C500}은 안정적인 사이클 성능을 나타내고 있다. 이와 같은 특성 차이는 N_C의 경우 CV결과와 임피던스 결과를 토대로 볼 때 안정적인 전기이중층 반응보다 표면 작용기의 과다로 인해 사이클 성능이 감소 되는 것으로 추측되며, N_{C600}의 경우 초기 용량은 N_{C400}과 흡사하지만 10,000회의 사이클이 진행됨에 따라 37.5%의 용량 감소를 나타냄을 확인할 수 있다. N_{C600}의 경우 활성탄의 열 분석을 통해 확인할 경우 550°C 전후 영역에서 급격한 연소 반응이 진행된다. 활성탄의 탄소재 연소 반응은 550°C 전후에서 시작되며, N_{C600} 샘플의 연소 반응으로 인해 활성탄 내의 탄소 기공 구조가 붕괴되거나, 표면 연소로 인한 정전 용량 감소로 판단된다.

4. 결 론

활성탄 표면에 질소성 작용기를 도입할 경우 전기 이중층 커패시터의 정전 용량 향상과 저항 감소의 특성 향상에 영향을 미치는 것으로 확인하였다. 단 표면 작용기의 탄화 조건은 활성탄에 영향을 주지 않는 600°C 미만에서 처리되는 것이 유리하며, 탄화 조건을 거치지 않을 경우 수용액상에서의 작용기로 인한 저해 요인이 더 많은 것으로 판단된다. 본 연구에서는 질소성 작용기가 도입됨으로 전기이중층 현상에 명확한 근거를 제시할 수 없으나, 질소성 작용기를 도입함으로써 활성탄의 성능 향상이 가능할 것으로 판단한다.

감사의 글

본 논문은 2011학년도 충북대학교 학술연구지원사업 및 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행 되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. D. Cericola, P. Novk, A. Wokaun, and R. Ktz, 'Hybridization of electrochemical capacitors and rechargeable batteries: An experimental analysis of the different possible approaches utilizing activated carbon, Li₄Ti₅O₁₂ and LiMn₂O₄' *J. Power Sources*, **196**, 10305 (2011).
2. H. Wang, C. Peng, F. Peng, H. Yu, and J. Yang, 'Facile synthesis of MnO₂/CNT nanocomposite and its electrochemical performance for supercapacitors' *Mater. Sci. Eng. B-Adv.*, **176**, 1073 (2011).
3. L. Bai, C. Li, A. A. Anani, G. Thomas, H. Wu, K. K. Lian, F. R. Denton and J. N. Howard, U. S. Patent No. 5, **744**, 258 (1998).
4. K. T. Lee and N. L. Wu, 'Long-term electrochemical behaviors of manganese oxide aqueous electrochemical capacitor under reducing potentials' *Electrochim. Acta*, **55**, 7429 (2010).
5. D. Cericola and R. Ketz, 'Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits' *Electrochim. Acta*, **72**, 1 (2012).
6. J. W. Lee, J. M. Ko, and J. D. Kim, 'Hydrothermal preparation of nitrogen-doped graphene sheets via hexamethylenetetramine for application as supercapacitor electrodes' *Electrochim. Acta*, **85**, 459 (2012).
7. Y. H. Lee, K. H. Chang, and C. C. Hu, 'Differentiate the pseudocapacitance and double-layer capacitance contributions for nitrogen-doped reduced graphene oxide in acidic and alkaline electrolytes' *J. Power Sources*, **227**, 300 (2013).
8. K. S. Kim and S. J. Park, 'Electrochemical performance of graphene/carbon electrode contained well-balanced micro- and mesopores by activation-free method' *Electrochim. Acta*, **65**, 50 (2012).
9. D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amórs, A. Linares-Solano, S. Shiraiishi, H. Kurihara, and A. Oya, 'Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte' *Carbon*, **41**, 1765 (2003).
10. T. Tsubota, K. Takenaka, N. Murakami, and T. Ohno, 'Performance of nitrogen- and sulfur-containing carbon material derived from thiourea and formaldehyde as electrochemical capacitor' *J. Power Sources*, **196**, 10455 (2011).
11. W. Zou, X. Yuan, F. Zeng, X. Huang, S. Mo, and D. Yuan, 'N-doped carbon nanowires synthesized from l-arginine for electrochemical application' *Mater. Lett.*, **79**, 195 (2012).
12. T. Tsubota, Y. Miyauchi, N. Murakami, and T. Ohno, 'Improvement of capacitance value as the electrode of an electrochemical capacitor by mixing starch with guanidine phosphate' *J. Power Sources*, **196**, 5769 (2011).
13. N. Gavrilov, I. A. Pašti, M. Vujković, J. Travas-Sejdic, G. Ćirić-Marjanović, S. V. Mentus, 'High-performance charge storage by N-containing nanostructured carbon derived from polyaniline' *Carbon*, **50**, 3915 (2012).
14. J. Shen, A. Liu, Y. Tu, H. Wang, R. Jiang, J. Ouyang, and Y. Chen, 'Asymmetric deposition of manganese oxide in single walled carbon nanotube films as electrodes for flexible high frequency response electrochemical capacitors' *Electrochim. Acta*, **78**, 122 (2012).