J. of Korean Oil Chemists' Soc., Vol. 31, No. 3. September, 2014. 408~415 ISSN 1225-9098 (Print) ISSN 2288-1069 (Online) http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2014.31.3.408

# KOH 활성화에 의한 피치계 고품질 활성탄의 제조 및 특성

## 이은지 · 권순형 · 최푸름 · 우종표 · 정지철 · 김명수<sup>+</sup>

명지대학교 화학공학과 (2014년 7월 30일 접수; 2014년 9월 4일 수정; 2014년 9월 6일 채택)

# Preparation and Characterization of high-quality activated carbon by KOH activation of pitch precursors

## Eun-Ji Lee · Soon-Hyung Kwon · Poo-Reum Choi · Ji-Chul Jung · Myung-Soo Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical engineering, Myongji University Yongin 449–728, Korea (Received July 30, 2014; Revised September 4, 2014; Accepted September 6, 2014)

**Abstract** : In order to prepare high-quality activated carbons (ACs), coal tar pitch (CTP), and mixtures of CTP and petroleum pitch (PP) were activated with KOH. The ACs prepared by activation of CTP in the range of  $700 \sim 1000^{\circ}$ C for  $1 \sim 5$  h had very porous textures with large specific surface areas of  $2470 \sim 3081 \text{ m}^2/\text{g}$ . The optimal activation conditions of CTP were determined as CTP/KOH ratio of 1:4, activation temperature of 900°C, and activation time of 3 h. The obtained AC showed the highest micro-pore volume, and pretty high specific surface area and meso-pore volume. The micro-pore volumes and specific areas of activated mixtures of CTP and PP were similar to each other but the meso-pore volume could be increased. In order to change the degree of crystallinity of precursors before KOH activation process, the CTPs were carbonized in the range of  $500 \sim 900^{\circ}$ C. As the carbonization temperature increased, the specific surface area and pore volume of the activated ACs with the same activation conditions for CTP decreased dramatically. It was demonstrated that the increased pore size distribution of AC electrodes in the range of 1 to 2 nm plays an important role in the performance of electric double-layer capacitor.

Keywords : activated carbon, coal tar pitch, petroleum pitch, KOH activation, electric double-layer capacitor

## 1. 서 론

활성탄은 탄소재료의 표면에 다양한 크기의 기공구조가 발달되어 비표면적이 매우 큰 기능성

<sup>†</sup>Corresponding author

탄소재료이다. 활성탄은 일반적으로 다양한 탄소 전구체를 활성화하는 방법으로 제조되는데, 활성 화 시 공정 변수의 제어를 통해 미세기공 (2 nm 이하) 및 중간기공(2~50 nm)이 잘 발달되고, 비 표면적을 1000~3000 m<sup>2</sup>/g 으로 가공하는 것이 비교적 용이하다. 이러한 활성화 공정은 크게 물 리적 활성화법과 화학적 활성화법으로 구분 할

<sup>(</sup>E-mail: myungkim@mju.ac.kr)

수 있다. 화학적 활성화법은 제조 공정이 복잡하 고 화학약품의 가격이 비싼 단점을 가지고 있지 만, 정전용량이 높고 비표면적이 크기 때문에 electric double-layer capacitor (EDLC)용 전극 재로 사용하려는 연구가 진행되어왔다. 특히 coal tar pitch (CTP)와 petroleum pitch (PP)를 원료 로 제조된 활성탄은 활성화 시 높은 비표면적과 수율을 갖는 것으로 잘 알려져 있어 최근에 고품 질 EDLC용 전극재로 사용되고 있다[1-3]. Huh 등은 CTP 를 다양한 온도로 KOH 활성화하 여 활성탄을 제조하고 활성화 온도가 증가 할수 록 비표면적 및 meso-기공이 증가하는 것을 확 인하였다[4]. 그리고 CTP 뿐만 아니라 CTP 에서 파생된 mesocarbon microbeads (MCMB), needle cokes 등이 KOH 활성화 되어 EDLC 전 극재로 많이 연구되고 있다[5-11].

활성탄의 기공특성을 조절하기 위해 이전 연구 에서는 주로 활성화 조건을 변화시켜 활성탄의 비표면적 및 기공크기 분포를 변화시켰지만, 전구 체 피치의 구조에 기초한 연구는 거의 없었다 [12]. PP는 CTP 보다 분자량 분포는 넓으나 방 향성이 적고 저 분자량의 화합물을 다량 포함하 고 있기 때문에, CTP 와 PP를 원료로 제조된 활 성탄은 기공을 형성하는 데 차이가 있었다[13]. Petrova 등은 CTP 와 furfural 혼합물의 화학조성 이 제조된 활성탄의 비표면적, 세공 구조 및 표 면 산소 관능기에 영향을 주는 것을 발견하였다 [11].

본 연구에서는 CTP 와 PP를 원료로 KOH 활 성화하여 기공크기분포가 EDLC 에 적합한 고품 질 활성탄을 제조하고자 하였다. 먼저 CTP를 원 료로 활성화 온도 및 시간을 변화시키면서 다양 한 조건에서 활성탄을 제조하고 특성을 분석하였 다. CTP 와 다른 화학구조 및 분자량 분포를 가 진 PP를 혼합하고, 활성화하여 CTP/PP 혼합비에 따라 달라지는 활성탄의 특성을 조사하였다. 또 한, CTP를 500~900°C의 온도에서 탄화시킨 후 활성화하여 전구체의 결정성을 변화시켜 제조 된 활성탄의 특성을 조사하였다. 다양한 공정조건 에서 제조된 활성탄의 비표면적 및 기공 특성을 분석하고, EDLC 전극재로 적용하여 전기화학적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

#### 2.1. 활성탄 제조

연화점이 292℃ 이고, 방향족화도(aromaticity) 가 0.95 인 CTP (OCI Co., Ltd.)를 furnace 에 넣고 공기 분위기에서 300℃로 2 시간 동안 열 처리하여 안정화를 시켰다. 안정화된 CTP 를 파 우더 형태의 KOH (Daejung Chem. & Metals Co., Ltd, 85%)와 1:4로 섞어 충분히 혼합한 후, furnace 에 넣고 질소 (JC gas, 순도 99.99%) 분위기에서 700~1000℃의 온도 범위에서 1~5 시간 동안 활성화를 시켰고 승온속도는 5℃/min 으로 하였다. 활성화 과정이 끝난 후, KOH 성분 이 완전히 제거될 수 있도록 증류수로 3 차례 이 상 세척하고, 110℃ 오븐에서 24 시간 동안 충분 히 건조시켰다.

CTP에 PP를 혼합하여 화학구조와 분자량 분포 가 다른 두 pitch 혼합물을 원료로 활성화하여 제조된 활성탄의 특성을 조사하기 위해 CTP와 PP의 혼합비율을 10:0~1:1로 변화시켜 활성화 하였다. 실험에 사용된 PP (GS Caltex Co., Ltd.)의 연화점은 205℃이고, 방향족화도는 0.27 이었다. KOH와 CTP-PP 혼합물을 4:1의 비율로 섞어 furnace에 넣고, 승온 속도는 5℃/min으로 하여 900℃의 온도로 3 시간 동안 활성화하였다. Pitch 혼합물의 활성화 과정을 거친 후, KOH 성 분이 완전히 제거될 수 있도록 증류수로 3 차례 이상 세척하고, 110℃ 오븐에서 24 시간 동안 충 분히 건조시켰다.

아무런 처리과정을 거치지 않은 CTP를 furnace에 넣고, 500~900°C의 온도로 1 시간 동안 질소분위기에서 탄화시켰다. 서로 다른 온도 에서 탄화과정을 거친 CTP를 furnace에 넣고 KOH와 1:4의 비율로 혼합한 뒤 질소 분위기에 서 승온 속도는 5℃/min으로 900°C에서 3 시간 동안 활성화시켰다. 활성화 과정이 끝난 후, KOH를 제거하기 위해 증류수를 사용하여 3 차 례 이상 세척한 110°C 오븐에서 24 시간 동안 건조시켰다.

#### 2.2. 비표면적과 기공특성 측정

여러 가지 조건에 의해 제조된 활성탄의 비표 면적과 기공특성에 대한 변화를 관찰하기 위해 300°C에서 12 시간 동안 진공을 걸어 전처리 과 정을 거친 후, 질소 흡·탈착 실험(Micrometrics, ASAP-2020)을 수행하였고, Brunauer-Emmett-Teller (BET)방법을 적용하여 물질의 비표면적을 계산하였다. 기공 크기 분포를 알아내기 위해 질 소의  $\hat{\mathbf{a}} \cdot \hat{\mathbf{b}} \hat{\mathbf{v}}$  등온선과 Barret-Joyner-Hallender(BJH) 및 MP-plot 방법을 사용하였다. 활성탄의 결정성과 구조를 알아보기 위해 XRD(Shimadzu, XRD-7000)를 사용하였다. XRD는 Cu-K $\alpha$  방사선( $\lambda$ =1.54056 Å), 40 kV, 30 mA 의 조건으로 분석하였다.

## 2.3. 전극제조 및 코인형 전지 조립

제조된 활성탄과 바인더인 PVDF (poly vinylidene fluoride, Sigma- Aldrich) 및 전도성 개선제로 카본블랙 (Super-P)을 8:1:1 의 비율로 혼합하고, 1 시간 동안 충분히 교반시켰다. 용매 로는 NMP (1-Methyl-2-pyrrolidone, 99.5%, Sam Chun Pure Chem. Co., Ltd.)이 사용되었 다. 혼합 된 슬러리를 에칭 된 알루미늄 호일에 닥터블레이드 법으로 코팅하고, 70℃의 오븐에서 24 시간 동안 건조 시켰다. 그리고 80℃의 roll 프레스를 이용해 압착시킨 후, 70℃의 진공오븐 에서 24 시간 동안 건조시켜 전극으로 사용하였 다.

건조된 전극물질을 알맞은 크기로 펀칭한 후 무게를 잰 후 아르곤 기체가 충전된 건조한 grove box 안에서 전해액이 들어있는 유리 바이 알에 넣고 전해액이 전극물질 표면에 충분히 스 며들 수 있도록 24 시간 동안 담가두었다. 그리 고 코인 셀 케이스와 캡 사이에 분리막, 가스켓, 전극물질, 스프링, 디스크를 차례대로 올려놓고 전해액을 충분히 가한 후 압착하여 조립하였다. 분리막은 PP (poly propylene), 전해질은 1 M의 TEABF4 염이 용해된 ACN (acetonitrile)전해액 을 사용하였다.

#### 2.4. 충·방전 특성 실험

제조된 활성탄을 EDLC의 전극재로 사용하여 전기화학적 특성을 분석하기 위해 충·방전 장비 (WBCS3000)을 사용하여 1 A/g의 전류밀도로 2.7 V까지 충·방전을 5회 반복한 뒤, 마지막 방전 값을 가지고 (1)식을 사용하여 용량을 계산 하였다. 전극 하나의 무게는 m으로 표현하였고, 하나의 coin cell에 무게가 같은 두 전극이 사용 되므로 상용 커패시터의 용량과 상대 비교하기 위해 전극 하나의 용량 값에 4를 곱해주었다.

 $C = 4 \times (I \times \Delta t) / (2m \times \Delta V)$ (1)

## 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1. CTP 원료의 활성화 조건 최적화

공기 분위기에서 300℃로 2 시간 동안 열처리 하여 안정화시킨 CTP 의 활성화 온도 및 시간에 따른 비표면적 및 기공특성 변화를 알아내기 위 해 KOH/CTP의 비율은 4:1으로 설정한 뒤, 700~1000℃의 온도에서 1~5 시간 동안 활성화 하였다. 활성화 온도 및 시간에 따라 달라지는 비표면적 및 기공특성을 Table 1 에 나타내었다. 전체적으로 제조된 활성탄들은 매우 발달된 세공 구조를 갖고 있었고, 2470~3081 m<sup>2</sup>/g의 높은 비표면적을 나타내었다. 800℃ 의 활성화 온도에 서 활성화 시간을 변화시켰을 때, 4시간까지는 활성화 시간이 증가 할수록 비표면적, 기공부피 및 평균 기공크기가 증가하는 경향을 보였다. 5 시간 활성화에서 비표면적과 micro-기공은 감소 하지만, meso-기공과 평균기공크기가 증가하는 것은 활성화 시간이 길어질수록 micro-기공의 생성보다 micro-기공에서 meso-기공으로 전화되 는 양이 커지기 때문인 것으로 보여진다.

활성화 시간을 3 시간으로 고정하고 활성화 온 도를 변화하여 활성화하였을 때, 700℃에서 90 0℃까지는 온도가 증가 할수록 기공부피와 비표 면적이 증가하였으나 1000℃에서는 micro-기공 부피와 비표면적이 줄어들지만, meso-기공 부피 와 평균기공크기는 증가하는 것을 확인할 수 있 었다. 활성화 시간과 마찬가지로 활성화 온도가 높아질수록 micro-기공의 생성보다 micro-기공 에서 meso-기공으로 전화되는 기공부피가 커지 기 때문인 것으로 판단되었다.

Fig. 1 에 활성화 조건에 따른 기공크기 분포도 를 나타내었다. 일반적으로 1 nm 전후의 기공크 기에서 기공부피의 피크가 얻어졌으며, 800℃의 온도에서 1~5 시간 동안 활성화시켰을 때 5시 간의 경우와 700~1000℃의 온도에서 3시간 활 성화시켰을 때 1000℃의 경우를 제외하면, 활성 화 시간과 활성화 온도가 증가 할수록 1~2 nm 인 기공크기의 기공부피가 증가되는 경향을 보였 다. 이러한 활성탄이 유기계 EDLC 의 전극재로 사용될 때, 1~2 nm 인 기공크기의 기공부피가 EDLC 용량 증가에 중요한 영향을 미치는 것으 로 보고되었다[10]. 따라서, CTP 의 최적 활성화 조건으로 KOH/CTP 의 비율 4:1 과 900℃의 활 성화 온도에서 3시간 활성화로 결정되었다.

Sample	Activation conditions	Yield (%)	SSA <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	$V_{m_i}^{b}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{me}^{c}$ (cm <sup>3</sup> /g)	d <sub>ave</sub> d (nm)
CTP-81	800°C 1 h	58	2470	0.56	0.43	1.98
CTP-82	800°C 2 h	55	2988	1.27	0.48	2.06
CTP-83	800°C 3 h	50	2830	1.30	0.48	2.14
CTP-84	800°C 4 h	55	3081	1.43	0.68	2.30
CTP-85	800°C 5 h	48	2708	1.23	0.73	2.40
CTP-73	700°C 3 h	56	2036	0.85	0.21	1.94
CTP-93	900°C 3 h	43	3004	1.55	0.83	2.36
CTP-103	1000°C 3 h	47	2618	0.97	0.87	2.54

Table 1. Properties of activated carbons prepared from coal tar pitch at different activation conditions

<sup>a</sup> SSA: specific surface area

<sup>b</sup> V<sub>mi</sub>: micro-pore volume

<sup>c</sup> V<sub>m</sub>e: meso-pore volume

<sup>d</sup> d<sub>ave</sub>: average pore diameter



Fig. 1. Pore size distributions of activated carbons from coal tar pitch activated at (a) 800 for  $1\sim5$  h and (b) 700~1000°C for 3 h.

#### 3.2. CTP 및 PP 혼합물의 활성화 조건

서로 다른 화학구조와 분자량 분포를 가진 두 전구체의 혼합비율에 따라 생성되는 활성탄의 특 성을 알아보고자 CTP 와 PP를 다양한 비율로 혼 합하고 CTP 의 최적 조건으로 결정된 900℃에서 3 시간 동안 KOH 활성화에 의해 활성탄을 제조 하였다. Table 2 에 혼합물의 혼합비율에 따라 달 라지는 비표면적과 기공 특성을 나타내었다. PP 의 혼합비율에 따른 micro-기공 부피와 비표면 적은 거의 없는 반면, CTP 와 PP 의 혼합비율이 6:1 과 4:1 일 때 meso-기공 부피와 평균기공크 기가 증가되었고, 혼합비율이 6:1일 때 각각 0.99 cm<sup>3</sup>/g 및 2.54 nm 로 가장 크게 나타났다. Fig. 2에 CTP와 PP의 혼합비율에 따라 달라지 는 기공크기 분포도를 나타내었다. CTP 만을 활 성화하였을 때와 CTP와 PP 1:1의 비율로 혼합 하여 활성화하였을 때의 기공크기 분포가 비슷한 경향을 보였고, 중간 비율에서는 CTP의 혼합비 율이 증가될수록 1 nm 이하의 기공 부피는 줄어 들었으며, 1~2 nm 의 크기의 기공부피는 증가하 였다. 따라서 CTP-PP61의 경우, 1~2 nm 의 크 기의 기공부피가 가장 큰 값을 나타내었다. PP 가

_							
	Sample	CTP:PP	Yield (%)	SSA <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	$V_{mi}$ <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{me}$ <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	d <sub>ave</sub> <sup>d</sup> (nm)
	CTP-93	10:0	43	3004	1.55	0.83	2.36
	CTP+PP61	6:1	48	2967	1.51	0.99	2.54
	CTP+PP41	4:1	46	3006	1.53	0.92	2.44
	CTP+PP11	1:1	40	3056	1.57	0.82	2.35

Table 2. Properties of activated carbons prepared from different mixtures of coal tar pitch and petroleum pitch at activation conditions of 900°C and 3 h

<sup>a</sup> SSA: specific surface area

<sup>b</sup> V<sub>mi</sub>: micro-pore volume

<sup>c</sup> V<sub>me</sub>: meso-pore volume

<sup>d</sup> d<sub>ave</sub>: average pore diameter

CTP에 비해 저 분자량 화합물을 다량 함유하고 있고, 흑연 결정 형성에 유리한 방향족 함량이 크게 낮아, 활성화 과정에서 CTP 보다 우선적으 로 활성화 되어, 적절한 비율의 혼합물을 활성화 할 때 기공구조가 활발하게 형성된 것으로 판단 되었다.



Fig. 2. Pore size distributions of activated carbons prepared from mixtures of coal tar pitch and petroleum pitch.

#### 3.3. CTP 의 탄화조건에 따른 활성탄 제조

CTP를 활성화 하기 전에 전구체의 결정성을 변화시키기 위해 500~900℃의 온도에서 탄화시 킨 후, 앞에서 CTP의 최적 조건으로 결정된 900℃에서 3 시간 동안 KOH 활성화에 의해 활 성탄을 제조하였다. 제조된 활성탄의 비표면적과 기공 특성을 Table 3 에 나타내었다. 비표면적과 micro- 및 meso-기공부피는 탄화온도가 증가

할수록 급격하게 감소하였다. 900℃에서 탄화시 킨 C9AC의 비표면적은 500℃에서 탄화시킨 C5AC의 100분의 1 이하였고, micro-및 meso-기공부피는 3~5% 수준이었다. 하지만, 평 균기공크기는 500℃에서 700℃까지는 비슷한 값 을 유지하였고, 800~900℃ 범위에서는 다소 증 가하였다. Fig. 3에 탄화온도를 달리하여 제조된 활성탄의 기공크기 분포도를 나타내었다. C5AC 의 micro-기공의 부피가 가장 높았으나 1~2 nm 의 크기의 기공부피는 C6AC 의 경우가 가장 높게 나타났다. Fig. 4 에 여러 온도에서 탄화과 정을 거쳐 제조된 활성탄들(C5AC~C6AC)과 안 정화된 CTP를 같은 조건에서 활성화 시킨 CTP-93의 XRD 개형을 비교하였다. C7AC, C8AC 및 C9AC 의 경우 C(002) 피크가 존재하 였다. 이 피크는 탄소시료 흑연 결정성을 의미하 기 때문에 C7AC. C8AC 및 C9AC는 전구체의 결정성이 높고 단단해서, 활성화 과정에서 미세한 기공의 형성이 완전하지 못하여 활성화 후에도 C5AC 와 결정이 남아 있었고, C6AC 는 CTP-93 와 비슷한 결정구조를 나타내는 것으로 보아 활성화 과정에서 미세한 기공의 활발한 형 성에 의해 결정 구조가 완전히 파괴되어 피크가 사라진 것으로 판단되었다. 따라서 C5AC 와 C6AC 시료는 활성화가 제대로 이루어졌음을 확 인하였다. C5AC는 활성화가 적절히 이루어졌으 나 C6AC 와 비교할 때 비표면적이 가장 크긴 하 나, 1~2 nm 크기의 기공부피가 C6AC 보다 크지 않아 EDLC의 전극재로 적용될 때 용량이 C6AC 보다 크지 않을 것으로 판단되었다.

Sample	Carbonization conditions	Yield (%)	SSA <sup>a</sup> (m²/g)	$V_{m_i}^{b}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$\frac{V_{me}}{(cm^3/g)}$	d <sub>ave</sub> <sup>d</sup> (nm)
C5AC	500℃ 1 h	34.6	2683	1.42	0.81	2.12
C6AC	600°C 1 h	45.0	2331	1.36	0.89	2.26
C7AC	700°C 1 h	51.0	1157	0.60	0.20	2.03
C8AC	800°C 1 h	54.2	243	0.16	0.05	2.50
C9AC	900℃ 1 h	60.8	24	0.04	0.04	2.46

Table 3. Properties of activated carbons prepared from coal tar pitch carbonized at 500~900°C

<sup>a</sup> SSA: specific surface area

<sup>b</sup> V<sub>mi</sub>: micro-pore volume

<sup>c</sup> V<sub>me</sub>: meso-pore volume

<sup>d</sup> d<sub>ave</sub>: average pore diameter



Fig. 3. Pore size distributions of activated carbons prepared from coal tar pitch carbonized at 500~900 °C.

#### 3.4. 제조된 활성탄의 전기화학적 특성

충·방전 테스트를 통해 제조된 활성탄 전극의 EDLC 용량을 전압범위 0~2.7 V로 변화시키고 1 A/g 의 전류밀도로 측정하였다. 여러 가지 활 성화 과정을 통해 제조된 활성탄 중 가장 전기화 학적 특성이 좋을 것으로 예상되는 3종류의 활 성탄과 상용활성탄 MSP-20 전극으로 EDLC coin cell을 조립하여 측정한 충·방전 테스트 결 과를 Fig. 5 에 나타내었다. CTP-93 의 용량은 122 F/g 으로 MSP-20 의 용량 103 F/g 보다 높 았지만, 내부저항을 나타내는 IR-drop 의 경우 CTP-93을 전극재로 사용할 때 0.20 V로 MSP-20를 전극재로 사용할 때 (0.15 V) 보다



Fig. 4. XRD curves of activated carbons prepared from coal tar pitch carbonized at 500~900°C.

큰 것을 확인할 수 있었다. IR-drop 이 0 에 가 까울수록 에너지밀도와 출력밀도가 더 커지기 때 문에 IR-drop 이 작을 수록 EDLC 의 전기화학 적 특성에 좋은 영향을 미칠 것이다[14]. CTP 만 활성화하여 제조된 CTP-93 과 같은 조건으로 활 성화 과정을 거친 CTP-PP61 혼합물은 PP 의 첨 가로 정전용량이 132 F/g 으로 증가했을 뿐만 아 니라, IR-drop 도 0.03 V로 매우 작아졌다. PP 의 첨가로 기공 부피의 증가와 표면 관능기의 생 성에 영향을 주어 IR-drop 이 작아졌고, 활성탄 의 용량 변화에 영향을 주었음을 판단할 수 있었 다. 또한, CTP 를 600℃에서 탄화시킨 후 CTP-93 과 같은 조건으로 활성화 과정을 거친 C6AC의 경우도 IR-drop이 0.04 V로 MSP-20과 CTP-93에 비해 매우 작은 것을 확 인할 수 있었다. 그리고 C6AC의 비표면적(2331 m<sup>2</sup>/g)은 CTP-93(3004m<sup>2</sup>/g)에 비해 훨씬 적으나 비슷한 정전용량을 나타내었다. Fig. 1과 Fig. 3 을 비교해 보면, C5AC 및 C6AC와 CTP-93의 1~2 nm 크기의 기공분포가 유사하여, 비표면적 보다는 1~2 nm 크기의 기공분포가 EDLC 전극 의 정전용량에 의미가 있는 것으로 판단할 수 있 었다.



Fig. 5. Charge–discharge profiles of commercial activated carbon (MSP–20), activated carbons from coal tar pitch activated at 900 for 3 h (CTP–93), activated carbons prepared from a mixture of coal tar pitch and petroleum pitch (CTP–PP61) and carbons prepared from coal tar pitch carbonized at 600°C (C6AC).

## 4. 결 론

고품질 활성탄을 제조하기 위하여 석탄계피치 (CTP) 및 CTP와 석유계피치(PP)의 혼합물들을 KOH를 사용하여 활성화시켰다. CTP를 700~1000℃의 온도에서 1~5 시간 동안 활성화 하여 제조된 활성탄들은 비표면적이 2470~3081 m<sup>2</sup>/g 범위의 매우 발달된 기공구조를 나타내었 다. CTP의 최적 활성화 조건으로 KOH/CTP의 비율 4:1과 900℃의 활성화 온도에서 3 시간 활 성화로 결정되었고, 얻어진 활성탄은 가장 높은 micro-기공부피와 매우 높은 비표면적과 meso-기공부피를 나타내었다. CTP와 PP의 혼합물들을 같은 활성화 조건에서 활성화시켰을 때, 제조된 활상탄의 micro-기공부피와 비표면적은 CTP 활 성탄과 유사하였지만, meso-기공부피를 더욱 증 가시킬 수 있었다. CTP를 활성화 하기 전에 전 구체의 결정성을 변화시키기 위해 500~900℃의 온도에서 탄화시킨 후 같은 활성화 조건에서 활 성화시켰을 때, 제조된 활성탄의 비표면적과 기공 부피는 탄화온도가 증가 할수록 급격하게 감소하 였고, 평균기공크기는 500℃에서 700℃까지는 비 슷한 값을 유지하였고, 800∽900℃ 범위에서는 다소 증가하였다. 충 · 방전 테스트를 통해 제조 된 활성탄 전극의 EDLC 전기화학적 특성을 조 사한 결과, 활성탄의 비표면적 외에 기공크기분포 가 IR-drop 등 전극재의 성능에 중요한 영향을 미치고, 1~2 nm 크기의 기공분포가 EDLC 전극 의 정전용량에 의미가 있는 것으로 판단할 수 있 었다.

### 감사의 글

이 논문은 2014년도 명지대학교 교내연구비 지원사업에 의하여 수행되었습니다.

#### References

- W. C. Liao, F. S. Liao, C. T. Tsai, and Y. P. Yang, "Preparation of Activated Carbon For Electric Double Layer Capacitors", *China Steel Technical Report*, 25, 36 (2012).
- S. Mitanim, S. I. Lee, K. Saito, S. H. Yoon, Y. Korai, and I. Mochida, "Activation of coal tar derived needle coke with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> into an active carbon of low surface area and its performance as unique electrode of electric double-layer capacitor", *Carbon* 43, 2960 (2005).
- 3. K. Torchala, K. Kierzek, and J. Machnikowski, "Capacitance behavior of KOH activated mesocarbon microbeads in different aqueous electrolytes", *Electrochem. Acta*, **86**, 260 (2012).

- J. H. Huh, M. K. Seo, H. Y. Kim, I. J. Kim, and S. J. Park, "Influence of KOH Activation on Electrochemical Performance of Coal Tar Pitch-based Activated Carbons for Supercapacitor", *Polymer (Korea)*, 36, 756 (2012).
- K. Torchala, K. Kierzek, and J. Machnikowski, "Capacitance behavior of KOH activated mesocarbon microbeads in different aqueous electrolytes", *Electrochim. Acta*, 86, 260 (2012).
- F. Li, W. Chi, Z. Shen, Y. Wu, and H. Liu, "Activation of mesocarbon microbeads with different textures and their application for supercapacitor", *Fuel Process. Technol.*, **91**, 17 (2010).
- C. C. Huang and Y. Z. Chen, "Electrochemical performance of supercapacitors with KOH activated mesophase carbon microbead electrodes", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 44, 611 (2013).
- 8. C. Zheng, J. Gao, M. Yochio, L. Qi, and H. Wang, "Non-porous activated mesophase carbon microbeads as a negative electrode material for asymmetric electrochemical capacitors" *J. Power Sources*, **231**, 29 (2013).
- K. C. Roh, J. B. Park, C. T. Lee, and C. W. Park, "Study on synthesis of low surface area activated carbons using multi-step activation for use in electric double layer capacitor", *J. Ind. Eng. Chem.*, 14, 247 (2008).

- 10. M. Endo, Y. J. Kim, H. Ohta, K. Ishii, T. Inoue, T. Hayashi, Y. Nishimura, T. Maeda, and М. S. Dresselhaus, "Morphology EDLC and organic of chemically applications activated AR-resin-based carbons", Carbon, 40. 2613 (2002).
- B. Petrova, B. Tsyntsarski, T. Budinova, N. Petrov, C. O. Ania, J. B. Parra, M. Mladenov, and P. Tzvetkov, "Synthesis of nanoporous carbons from mixtures of coal tar pitch and furfural and their application as electrode materials", *Fuel Process. Technol.*, **91**, 1710 (2010).
- G. Y. Heo and S. J. Park, "Effects of structure of heat-treated pitch precursors on electrochemical properties of pitchbased activated carbons", Powder Technol., 239, 94 (2013).
- 13. E. Daguerre, A. Guillot, and F. Stoeckli, "Activated carbons prepared from thermally and chemically treated petroleum and coal tar pitch", Carbon, **39**, 1279 (2001).
- C. Lei, F. Markoulidis, Z. Ashitaka, and C. Lekakou, "Reduction of porous carbon/ Al contact resistance for an electric double-layer capacitor (EDLC)", *Electrochim. Acta*, **92**, 183 (2013).