

전기이중층 커패시터용 내재적 미세 다공성 고분자 기반 3차원 다공성 탄소 전극

한재희^{*,**} · 서동학^{**} · 김태호^{*,†}

*한국화학연구원 분리막연구센터, **한양대학교 화학공학과
(2018년 9월 28일 접수, 2018년 10월 3일 심사, 2018년 10월 9일 채택)

Intrinsic Porous Polymer-derived 3D Porous Carbon Electrodes for Electrical Double Layer Capacitor Applications

Jae Hee Han^{*,**}, Dong Hack Suh^{**}, and Tae-Ho Kim^{*,†}

**Membrane Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, Republic of Korea*

***Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 04763, Republic of Korea*

(Received September 28, 2018; Revised October 3, 2018; Accepted October 9, 2018)

초 록

내재적 미세 다공성 고분자(polymer of intrinsic microporosity, PIM-1)를 사용하여 빈용매 유도 상전이법으로부터 3차원 다공성 구조를 가지는 필름을 형성하고, 이를 탄화하여 3차원 다공성 탄소(cNPIM)를 제조하였다. 전자주사현미경 분석을 통해 상전이 공정을 적용한 탄소소재가 마이크로, 메조, 매크로 기공을 모두 가지면서 서로 연결된 계층적 3차원 다공구조를 나타냄을 확인하였다. 특히 상전이 공정의 용매의 함량비를 조절함으로써 기공구조를 제어할 수 있었으며, 결과적으로 평균 0.75 nm의 기공 크기와 2101.1 m²/g의 높은 비표면적을 가지면서 약 30%의 메조, 매크로 기공구조를 겸비한 최적화된 다공성 탄소 전극을 제조할 수 있었다. 제조된 3차원 다공성 탄소소재를 전기이중층 커패시터용 전극 물질로 사용하여 수계 전해질에서 측정한 결과, 높은 비표면적을 가지는 탄소 소재 내의 비약적 이온 이동속도 향상 효과로 높은 비축전용량(304.8 F/g@10 mV/s)과 우수한 충·방전 속도(77% 용량유지율@100 mV/s)를 나타내었다.

Abstract

3D porous carbon electrodes (cNPIM), prepared by solution casting of a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1) followed by nonsolvent-induced phase separation (NIPS) and carbonization are presented. In order to effectively control the pore size of 3D porous carbon structures, cNPIM was prepared by varying the THF ratio of mixed solvents. The SEM analysis revealed that cNPIMs have a unique 3D macroporous structure having a gradient pore structure, which is expected to grant a smooth and easy ion transfer capability as an electrode material. In addition, the cNPIMs presented a very large specific surface area (2,101.1 m²/g) with a narrow micropore size distribution (0.75 nm). Consequently, the cNPIM exhibits a high specific capacitance (304.8 F/g) and superior rate capability of 77% in an aqueous electrolyte. We believe that our approach can provide a variety of new 3D porous carbon materials for the application to an electrochemical energy storage.

Keywords: porous polymer, porous carbons, nonsolvent-induced phase separation, carbonization, supercapacitor

1. 서 론

글로벌 에너지 시장에서 환경문제의 증가와 관련 기술의 발전으로 인해 신재생에너지의 수요가 급증하고 있다. 출력 및 변동성이 높은 신재생에너지를 안정적이고 효율적으로 활용하고자 빠른 응답속도와 높은 용량을 가지는 고성능 전력 저장 장치 개발이 요구되고 있다[1].

이러한 요구에 따라 차세대 에너지 저장 소자로서 슈퍼커패시터(supercapacitor)의 연구가 활발히 진행되고 있다. 슈퍼커패시터는 전극물질의 화학반응을 이용하는 배터리와 달리 전극과 전해질 계면으로의 표면화학반응이나 이온이동에 의한 충전현상을 이용한 장치로서, 급속 충방전, 높은 충방전 효율, 고출력 및 반영구적인 사이클 수명 특성으로 메모리 백업용 또는 배터리 대체용으로 사용된다[2,3]. 슈퍼커패시터는 에너지를 저장하는 메커니즘에 따라 전기이중층 커패시터(electrical double layer capacitor, EDLC)와 의사커패시터(pseudocapacitor)로 분류되며, 이 두 가지의 메커니즘을 모두 사용한 하이브리드 커패시터(hybrid capacitor)가 있다. 전기이중층 커패시터는 주로 활성탄과 같은 높은 비표면적으로 가지는 탄소기반소재를 전

† Corresponding Author: Korea Research Institute of Chemical Technology, Membrane Research Center, 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, Republic of Korea
Tel: +82-42-860-7379 e-mail: thkim@kriect.re.kr

극재료로 사용하며 전해질의 이온과 활물질의 물리적인 정전기적 흡·탈착으로부터 에너지가 저장된다. 그러나 전기이중층 커패시터는 전도성 고분자 또는 금속산화물 전극재료를 사용하는 의사커패시터 대비 5~10 Wh/L로 낮은 에너지밀도 특성을 나타내고 있다[4]. 이처럼 낮은 에너지밀도의 한계를 극복하고자 높은 비축전용량을 갖는 탄소소재에 관한 연구 개발 필요성이 대두되고 있다.

전기이중층 커패시터의 용량은 전극물질의 비표면적에 비례하기 때문에 고비표면적과 높은 전기전도도를 가지는 탄소소재에 관한 연구가 많은 연구자들에 의해 진행되고 있다[5]. 풀러렌(fullerene)과 같은 0차원 탄소 물질에서부터, 1차원 탄소나노튜브(carbon nanotube), 2차원 그래핀(graphene), 3차원 탄소 소재인 활성탄(activated carbon), 카바이드 유도 탄소(carbide derived carbon), 금속유기구조체(metal-organic framework), 메조카본(mesoporous carbon) 등에 이르기까지 다양한 차원에서의 소재가 개발되고 있다. 1차원 단일벽 탄소나노튜브는 1,000 m²/g의 비표면적과 높은 전기전도도 특성을 얻을 수 있으나, 가격이 비싸고 반도체와 금속특성이 혼재되어 있기 때문에 실용적 응용 측면에서 한계가 있다. 그래핀은 sp² 결합에 의해 2차원 구조로 이루어져 있으며, 단일층 그래핀의 경우 2,670 m²/g의 매우 높은 비표면적과, 우수한 전기전도도, 열 안정성 등 장점을 가지고 있어 배터리 및 슈퍼커패시터용 에너지저장장치의 전극 소재로 많이 활용되고 있다. 그래핀의 이론적 축전용량은 약 21 μF/cm²로 높지만, 전극 제조 시 반데르발스힘에 의해 단일 그래핀 시트(sheet)들이 재적층(restacking)되는 문제점이 있어 실제 100 F/g 정도의 비축전용량을 나타낸다. 이러한 문제를 해결하고자 3차원 다공성 그래핀 에어로겔을 제조하거나 그래핀 시트를 메탈 지지체 위에 수직으로 세워 배열함으로써 우수한 전기화학적 특성을 증명하였다[6,7]. 그러나, 상기 제조법으로 제조된 그래핀 전극은 벌크형태로의 전극제조가 어려운 기술적 한계를 가지고 있다. 활성화 공정을 통해서 제조된 3차원 다공성 구조를 가지는 활성탄은 2,000 m²/g 이상의 높은 비표면적을 보이나, 수증기, KOH, 그리고 CO₂의 활성화공정으로부터 제조된 활성탄은 작은 기공 크기, 넓은 기공분포도와 낮은 전기전도도 특성으로 인한 느린 물질전달의 문제점이 있다.

탄소 소재의 고 비표면적 특성은 미세기공(micropore)에 의해 주로 발현되는데, 현재까지 개발된 슈퍼커패시터용 탄소 소재는 잘 발달된 미세기공 구조에 의해 높은 비표면적과 그에 따른 단위 질량당 비축전용량을 얻을 수 있으나, 미세기공 내부의 전해질 이동 저항으로 인해 고전류 특성에 제한을 보인다. 실제로 Gogotsi 연구팀은 전해질 이온크기에 따른 메조카본의 기공 크기를 제어하여 1 nm 이하 미세기공 및 2-50 nm 크기의 메조기공을 가지도록 제조하였고, 그 결과 기존의 메조카본 대비 높은 비축전용량과 고전류 특성이 증가하는 것을 보고 하였다[8]. 따라서 높은 비축전용량, 고전류 특성 등 우수한 전기화학적 성능을 얻기 위해서는 넓은 비표면적 뿐만 아니라 크기가 제어된 메조, 마크로 기공 구조를 가지는 계층적 다공성 탄소소재의 개발이 매우 중요하다.

계층적 다공성 탄소전극은 두 가지 영역 이상의 기공을 동시에 지닌 소재로서, 이온 흡착 영역인 미세기공과 이온 확산이 지배적인 고전류 영역에서 효과적인 물질 전달을 촉진하는 메조 혹은 마크로 기공에 의해서 고효율 특성을 얻을 수 있다. 이에 따라 그래핀을 활용하여 계층적 다공성 탄소소재를 제조하는 다양한 연구가 진행 중에 있다. 이온 전도와 용량을 향상시키기 위한 생체모방형 계층적 구조를 가지는 그래핀 전극을 제조에 관한 연구가 보고되었으며, 그래핀을 금속 산화물이나 이온전도성을 갖는 고분자로 기능화할 경우 자기조

립에 의한 계층적 구조를 얻을 수 있다. 한편 다공성 구조를 가지는 그래핀은 탄소 전극 이외에도 기체 분리막, 수소 에너지 저장, 탈염에 의한 수처리 분야에서의 적용도 연구되고 있다[9]. 계층적 다공성 탄소전극의 구현을 위해 구조적 측면뿐만 아니라 화학적 조성의 제어도 고려해야 한다. 최근 고분자의 사슬 배열로부터 다공성 구조를 가지는 탄소 전극에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[10]. 특히, Mckeown 연구팀은 강직하지만 비틀어진 분자구조의 강한 분자간 상호작용을 통해 20% 이상의 자유체적을 형성하는 내재적 미세기공을 가지는 고분자를 개발하였다[11]. 이 고분자는 0.6-0.8 nm 직경 크기의 미세 다공성 구조와 높은 기체투과도, 높은 선택도 특성을 가지며, 500-1,000 m²/g의 높은 비표면적을 보인다. 이를 활용한 기체 분리막 및 탄소전극에 관한 연구가 진행되고 있으며, Ferraris 연구팀은 내재적 미세 다공성 고분자를 전기방사하고 탄화하여 슈퍼커패시터용 전극으로써의 가능성을 확인하였다[12].

본 연구에서는 내재적 미세 다공성 고분자(polymer with intrinsic microporosity, PIM-1)를 활용하여 빈용매 유도 상전이(non-solvent induced phase inversion, NIPS)법으로부터 3차원 다공성 구조의 필름을 형성하고, 이를 탄화하여 3차원 다공성 구조를 가지는 탄소소재를 제조하였다. PIM-1과 친화력이 높은 tetrahydrofuran (THF)과 1,2-dichlorobenzene (DB)을 혼합용매로 사용하여 스폰지 형태의 다공성 구조를 얻고자 하였고, 또한 증발 속도가 빠른 THF용매의 조성을 변화시켜 기공구조를 제어하고자 하였다. 제조된 3차원 다공성 탄소소재는 높은 비표면적 및 좁은 기공분포 특성의 미세기공을 가지면서 잘 발달된 메조, 마크로 기공구조를 동시에 형성함을 확인하였다. 제조된 3차원 다공성 탄소소재를 슈퍼커패시터용 전극 물질로 사용한 결과 높은 비축전용량, 우수한 충·방전 속도 특성의 전기화학적 특성을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 3차원 다공성 탄소전극의 제조

3차원 다공성 탄소소재를 제조하기 위하여 먼저, 질소분위기 하에서 5,5',6,6'-tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindane (TTSBI, TCI, > 97%)와 2,3,5,6-tetra-fluoroterephalonitrile (TFTPN) 단량체를 이용하여 축합중합에 의해서 PIM-1 (분자량: Mn = 61 000, Mw = 128,000, PDI = 2.1)을 합성하였다[13]. PIM-1의 합성 여부를 ¹H NMR로부터 분석하였다. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ H (ppm) = 6.80 (2H, s), 6.41(2H, s), 2.46-2.04 (4 H, dd), 1.45-1.16 (12H, br)

합성된 PIM-1을 THF (Aldrich, > 99%)과 DB (Aldrich, > 99%)이 혼합된 용매에 질량비 4 wt%로 균일하게 용해한 후, 유리판 위에 코팅함과 동시에 빈용매인 methanol (Samchun, > 99.5%)에 24 h 동안 침지시켜 상전이 과정을 통해 3차원 다공성 구조를 가지는 PIM-1 필름(nonsolvent induced PIM-1 film, NPIM)을 제조하였다. 이때, 혼합용매(THF/DB)로 사용되는 THF의 함량비에 따른 기공 크기를 관찰하기 위하여 Table 1과 같은 조성비로 4종류의 NPIM 필름을 제조하였다. 3차원 다공성 구조를 가지는 NPIM을 대기 중에서 48 h 건조하고, 혼합가스(수소 및 질소)로 purging된 furnace에서 5 °C/min의 속도로 1,100 °C까지 승온 시켜 2 h 동안 탄화시켰다. 제조된 3차원 다공성 탄소전극은 cNPIM-x로 명명하였으며, x는 3차원 다공성 탄소전극을 제조할 때 사용되는 THF의 함량비를 나타내었다. 이 실험에서 제조된 탄소전극은 monolith 형태로 제조되었으며, 탄화 전후의 전극 무게 차이로부터 계산된 탄화율은 80%이었다.

Table 1. Non-solvent Induced Phase Separation Conditions of Porous Polymer Films

Sample	Mix-solvent ratio (wt%)		Initial casting Thickness (μm)
	THF	DB	
NPIM-0	0	10	300
NPIM-3	3	7	300
NPIM-5	5	5	300
NPIM-7	7	3	300

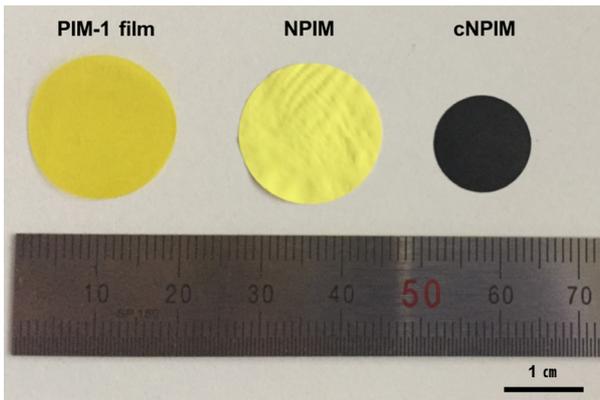


Figure 1. Photographs of PIM-1 film, NPIM, and cNPIM.

3차원 다공성 구조를 형성하지 않는 cNPIM-0은 빈용매 유도 상전이(NIPS) 과정을 거치지 않고 유리판 위에 캐스팅하고 60 °C 오븐에서 건조시켜 용매를 완전히 제거한 후, 상기 제조방법과 동일하게 탄화하여 제조하였다.

2.2. 3차원 다공성 탄소전극의 특성 분석

원료물질로부터 합성된 내재적 미세 다공성 PIM-1의 합성여부를 확인하기 위하여 1H-nuclear magnetic resonance (NMR, Avance, 700 MHz, Bruker) spectroscopy를 측정하였다. 제조된 3차원 다공성 탄소전극의 기공구조를 확인하기 위하여 주사전자현미경(SEM, Mira 3 LMU FEG, TESCAN)을 사용하였다. Micromeritics 3Flex instrument를 이용하여 Horvath-Kawazoe방법으로부터 탄소전극의 비표면적 (BET) 및 기공 크기 분포(pore size distribution, PSD)를 계산하였다. 3차원 다공성 탄소전극의 전기화학적 특성을 확인하기 위해 Biologic SP-300 장비를 이용하여 3전극 시스템 하에서 수행하였다. 제조된 3차원 다공성 탄소전극을 작동전극(working electrode)으로 사용하였으며, Pt wire를 상대전극(counter electrode)으로, Hg/Hg₂Cl₂ (calomel reference electrode) 전극을 기준전극으로 사용하여 황산수용액(1.0 M H₂SO₄ electrolyte) 전해질 내에서 측정하였다. 복합저항은 Biologic SP-300을 이용하여 100 kHz-10 mHz의 주파수 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 혼합용매(THF/DB)의 THF 함량비에 따른 NPIM의 기공구조 변화를 나타내는 SEM 이미지 결과이다. 상전이법에 의한 막형성은 고분자, 용매, 빈용매간의 평형이동과 반응속도 인자들로부터 결정된다[14]. 특히, 상전이법에서 막의 기공을 조절하는 인자는 고분자 필름을 제조하기 위한 캐스팅 용액 내의 고분자 농도와 캐스팅 용액에서 증발하는 용매, 그리고 캐스팅 용액으로 들어오는 빈용매의 상

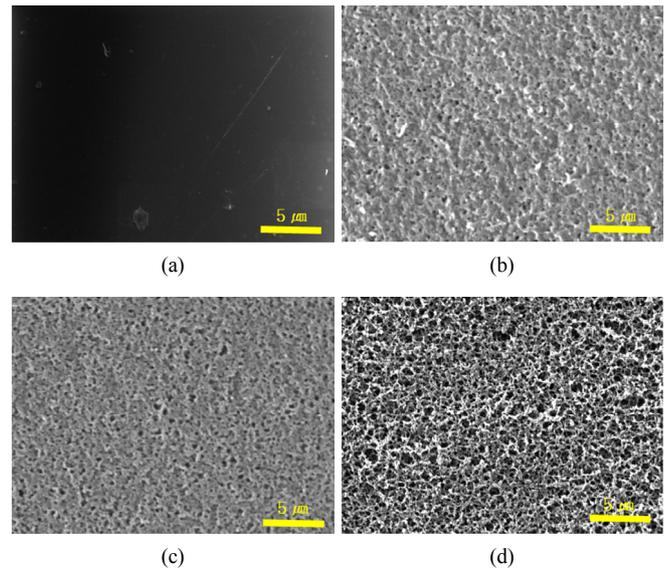


Figure 2. SEM images of (a) NPIM-0, (b) NPIM-3, (c) NPIM-5, and (d) NPIM-7.

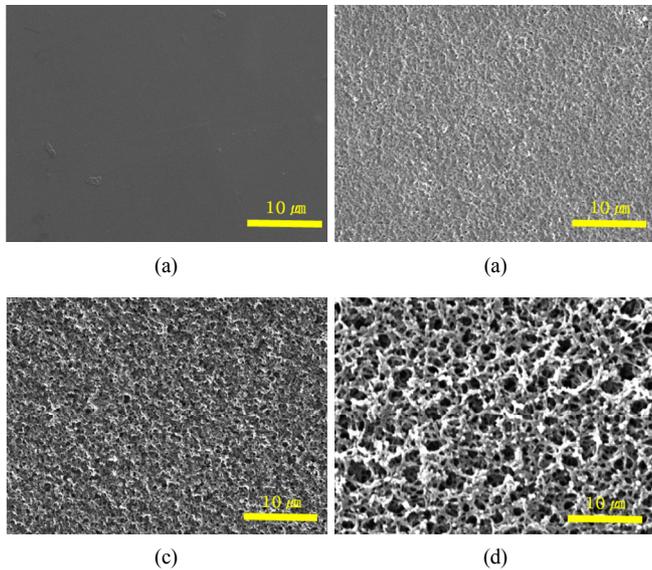
대속도이다. 상전이법이 적용되지 않은 NPIM-0은 균일한 필름 형태를 나타내며, 상전이법이 적용된 NPIM-3, NPIM-5, NPIM-7은 모두 스폰지 형태의 3차원 다공성 구조를 형성함을 확인하였다. 또한 THF의 함량이 증가함에 따라 SEM 이미지에서 관찰되는 마크로 기공의 크기도 증가하는 것을 관찰할 수 있다. NPIM-3의 경우 매우 작고 조밀한 형태의 마크로 기공 특성을 나타내는데 반면, cNPIM-5, cNPIM-7은 점차 크기가 큰 마크로 기공을 나타냄을 확인하였다. 실제로 제조된 3차원 다공성 필름 NPIM-3, NPIM-5, 그리고 NPIM-7의 기공 크기를 SEM 사진으로부터 측정된 결과, THF 함량이 증가함에 따라 약 100 nm에서 800 nm로 마크로 기공의 크기가 증가함을 알 수 있었다. 이러한 현상은 THF 함량이 증가할수록 캐스팅된 NPIM 필름 내부의 THF가 빈용매 상으로 더 많이 빠져나가면서 큰 기공이 형성되는 것으로 사료된다.

제조된 NPIM-x 샘플을 1,100 °C에서 탄화시킴으로써 cNPIM-x를 완성하였다. Figure 2에 나타난 바와 같이 탄화 공정 후의 cNPIM은 탄화 전의 NPIM과 유사한 기공 구조를 유지함을 알 수 있다. 즉, cNPIM-0은 균일한 형태의 필름상을, cNPIM-3, cNPIM-5, cNPIM-7은 마크로 기공을 가지는 다공성 구조를 나타내었다. SEM분석을 통해 측정된 cNPIM-3, cNPIM-5, cNPIM-7의 마크로 기공 크기는 각각 약 100, 350, 700 nm에 해당하였다.

3차원 다공성 cNPIM의 비표면적 및 기공구조변화를 확인하기 위해 10⁻⁶~10⁰ torr의 상대압력에서 N₂ 기체의 흡착량을 측정하여 흡착등온선을 구하였으며, Figure 3a에 이를 나타내었다. cNPIM-0의 경우

Table 2. Textural Parameters of 3D Porous Carbon Electrode (cNPIM-7) and Non-porous Carbon Electrode (cNPIM-0)

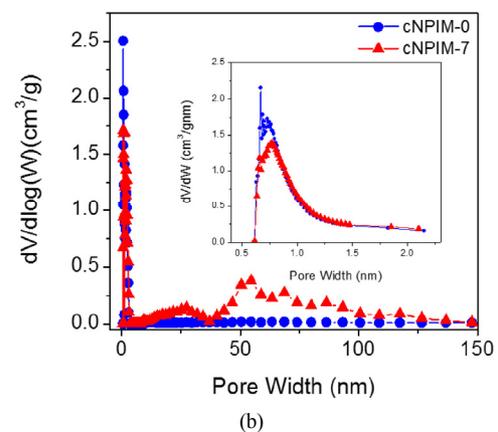
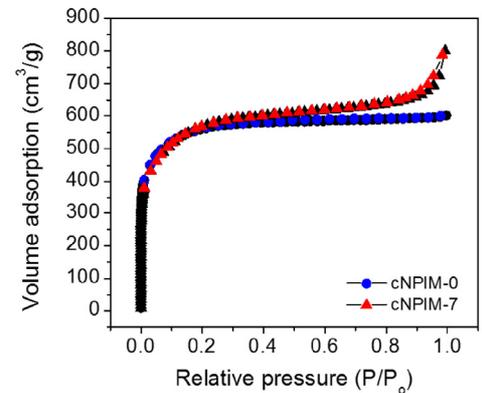
sample	Surface area (m ² /g)	Micro pore volume (cm ³ /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)
cNPIM-0	1,840	0.85	0.91	2.44
cNPIM-7	2,101.1	0.87	1.23	4.16

**Figure 3. SEM images of (a) cNPIM-0, (b) cNPIM-3, (c) cNPIM-5, and (d) cNPIM-7.**

미세 기공이 발달되어 있는 Type I 형태의 흡착등온곡선을 관찰할 수 있는 반면, cNPIM-7의 경우 마이크로 및 메조, 마크로의 다양한 기공 크기가 발달된 Type I/IV 형태의 흡착등온곡선을 나타내었다. 또한 cNPIM-0과 cNPIM-7 모두 낮은 상대압에서 많은 흡착량을 나타낸다. 낮은 상대압에서 많은 흡착량을 보이는 것은 미세 기공 사이의 potential fields가 증첩되어 미세 기공과 질소분자 사이의 상호에너지가 증가하는 것으로[15], 이는 cNPIM-0과 cNPIM-7 모두 비표면적이 높다는 것을 의미한다. 실제로 계산된 비표면적을 비교한 결과, 빈용매 유도 상전이법으로부터 탄화율 80%로 제조된 cNPIM-7은 2,101.1 m²/g의 매우 높은 비표면적 값을 나타내었다. 또한 cNPIM-0의 경우 2086.7 m²/g의 높은 비표면적 값을 보였는데, 이는 3차원 다공성 탄소 전극의 전구체인 PIM-1이 분자 내에 사다리 형태의 화학구조로부터 micro기공을 형성할 수 있기 때문이다.

Figure 3b에 제조된 3차원 다공성 탄소전극의 기공 크기 분포(pore size distribution, PSD)를 나타내었으며, 탄소전극의 비표면적, 미세 기공의 부피, 기공전체 부피, 그리고 평균 기공 크기를 Table 2에 정리하였다. cNPIM-7의 경우 미세 기공 부피와 전체기공 부피 모두 증가하였고, 0.75 nm의 좁은 미세 기공분포와 2-100 nm의 메조, 마크로 크기의 기공이 잘 발달된 것을 확인할 수 있다. 이는 Figure 2의 SEM 분석결과와 일치하는 것으로 빈용매 유도 상전이법으로부터 3차원 다공성 구조가 잘 형성되었기 때문이라고 판단된다. 다공성 탄소전극에서 기공 크기와 기공 크기 분포는 전극의 비표면적 및 전기화학적 특성에 영향을 미칠 수 있는 매우 중요한 인자로서, 빈용매 상전이법을 통해 전기이중층 커패시터 전극 응용을 위한 탄소 전극의 계층적 다공구조를 효과적으로 형성 및 제어할 수 있음을 나타낸다.

THF의 함량을 변화시켜 제조한 3차원 다공성 탄소전극의 전기화학

**Figure 4. (a) N₂ adsorption-desorption isotherms, and (b) pore size distribution of cNPIM-0 and cNPIM-7.**

적 특성 평가를 1.0 M 황산수용액을 이용하여 -0.2~0.8 V (V vs. SCE)의 작동전압 범위에서 측정하였다. Figure 4a에 기공 크기에 따른 3차원 다공성 cNPIM-x의 순환전압전류곡선(cyclic voltammograms, CV)을 나타내었다. 모든 탄소전극은 직사각형 형태의 CV곡선을 나타내었으며, 이를 통해 이상적 전기이중층 커패시터 거동을 나타냄을 확인할 수 있다. 또한, THF용매(x)의 값이 증가함에 따라 cNPIM-x의 전류 밀도 값이 커지는 것을 확인할 수 있다. 이는, 메조, 마크로 기공구조가 잘 발달될수록 보다 많은 양의 전하 저장 및 방출이 가능함을 의미한다. 실제 비축전용량(specific capacitance, F/g)을 얻기 위해 아래의 식 (1)로부터 구하였다[16].

$$C \text{ (F/g)} = Q/(\Delta V \cdot m) \quad (1)$$

CV곡선으로부터 전하량(Q)을 얻고, V는 측정된 전위범위, 그리고 전극중량(m)을 활용하였다. 10 mV/s의 주사속도에서 황산수용액 전해질을 사용하여 계산된 cNPIM-7의 비축전용량은 304.8 F/g으로 cNPIM-0의 비축전용량(80 F/g)보다 약 4배 높은 값을 나타내었다. 또

Table 3. In Three-electrode System, Comparison of the Surface Area and Specific Capacitance of Electrodes for SCs in Aqueous Electrolyte

Electrode	Surface area (m ² /g)	Specific capacitance (F/g, current density)	Reference
Micro porous carbon	1,069	313 (2 mV/s)	19
Activated carbon	1,840	180 (0.25)	20
Templated carbon	1,262	150 (1 mV/s)	21
Activated sucrose-derived carbon	2,102	163 (1 A/g)	22
Porous carbon nanofiber	3,124	270 (1 A/g)	23
cNPIM-7	2,101.1	304.8 (10 mV/s)	This work

한, 10 mV/s의 주사속도에서, cNPIM-3, cNPIM-5, cNPIM-7은 각각 115, 216.3, 304.8 F/g의 비축전용량을 보였다. 이러한 결과는 THF 용매의 함량이 증가함에 따라 다공성 탄소 전극의 비축전용량이 최대 약 3배 향상될 수 있음을 의미한다. 이는, 메조, 마크로 크기의 기공이 보다 잘 발달된 탄소 전극의 경우 전해질 이온이 전극내부로 확산될 때 이동거리가 짧아져 더 많은 미세기공에 접근할 수 있기 때문이라고 판단된다.

충·방전 속도는 슈퍼커패시터의 성능을 결정하는 매우 중요한 지표로서[17,18], 주사속도에 따른 비축전용량을 측정하여 Figure 4b에 나타내었다. 주사속도가 증가함에 따라(10 mV/s-100 mV/s) 기공의 크기가 가장 작은 cNPIM-3은 초기 비정전용량 대비 약 71%의 용량 유지율(81.7 F/g)을 보이고, cNPIM-5의 경우 약 73%의 용량 유지율(157.9 F/g)을 나타냈다. 기공 크기가 가장 큰 cNPIM-7은 초기 비정전용량 값(304.8 F/g) 대비 약 77%의 우수한 용량유지율(234.7 F/g)을 보임을 확인하였다. 이는 수행된 주사속도 내에서 전해질 이온들의 전달속도가 빨라져 탄소전극 표면에서 전하들의 저장속도 또한 빨라지기 때문이다. 이와 같이 잘 발달된 3차원 기공 구조 구현을 통해 비축전용량 뿐만 아니라 충·방전 속도도 함께 향상될 수 있음을 확인하였다.

다양한 다공성 탄소전극과 본 연구에서 제조된 cNPIM-7의 비표면적과 비축전용량을 비교하여 Table 3에 나타내었다. 이전에 보고된 미세기공탄소[19], 다공성 활성탄[20], 주형을 활용한 탄소[21], 자당 기반 다공성 탄소[22] 대비 3차원 다공성 구조를 가지는 cNPIM-7의 우수한 비축전용량을 확인하였다. 특히, 3,124 m²/g의 매우 높은 비표면적을 가지는 다공성 탄소섬유(163 F/g)[23] 대비 cNPIM-7은 약 2배 정도의 높은 비축전용량을 나타냄을 확인하였다. 이는, cNPIM-7 탄소 전극이 미세기공과 동시에 메조, 마크로 기공을 서로 잘 연결된 형태로 이루고 있어, 전극에서 전해질 이온 이동 및 이온전달 확산 속도의 저항이 작아지기 때문이라고 판단된다.

3차원 다공성 탄소전극의 저항 특성을 확인하고자 100 kHz-10 mHz 주파수 범위 내에서 electrochemical impedance spectroscopy (EIS) 분석을 수행하였다. Figure 5는 cNPIM-3,7 및 3차원 다공성 구조를 가지지 않는 cNPIM-0 전극을 측정한 Nyquist plot을 나타내고 있다. High frequency 영역에서의 equivalent series resistance (ESR)은 각각 cNPIM-0은 0.43 Ω, cNPIM-3은 0.35 Ω, 그리고 cNPIM-7은 0.34 Ω로 점차 낮아지는 것을 확인하였는데, 이는 기공 크기가 가장 큰 cNPIM-7의 전해질 이동 저항이 가장 작다는 것을 의미한다. 또한 cNPIM-7의 탄소 전극에서 Warburg(intermediate-frequency 영역에서의 45° 각도에서 나오는 저항값) 값이 가장 작은 것을 확인할 수 있는데, 이러한 현상은 전해질 이온 흐름이 원활하여 전극과 전해질 계면 저항이 낮다는 것을 나타낸다. 한편, low-frequency 영역에서의 기울기를 비교함으로써 전극 내부에서 전해질 이온의 이온 속도를 유추

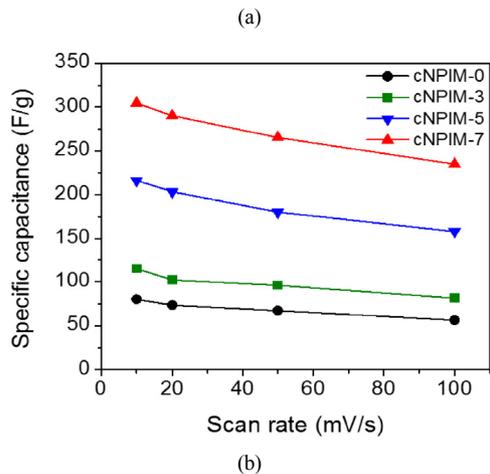
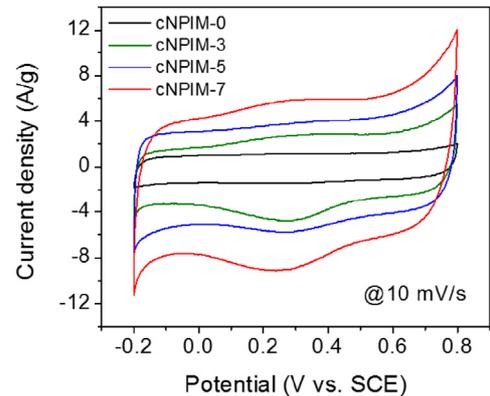


Figure 5. In three-electrode configuration, (a) CV curves and (b) rate dependent capacitances of cNPIM-0, cNPIM-3, cNPIM-5, and cNPIM-7.

할 수 있다[24]. 그 결과, cNPIM-0과 cNPIM-3은 real x축 방향으로 plot이 기울어진 것을 관찰할 수 있다. 반면 메조, 마크로 크기의 기공을 더 많이 형성한 cNPIM-7의 plot은 90°에 가깝게 가장 수직으로 뻗은 것을 확인하였다. 즉, 탄소전극의 계층적 기공구조가 잘 발달될수록 전극 내부에 이온전달 흐름 또는 속도가 빨라 더 우수한 전기화학 특성을 나타냄을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 내재적 다공성 고분자 PIM-1을 사용하여 빈용매 유도 상전이법으로부터 3차원 다공성 구조를 가지는 탄소전극을 성공적으로 제조하였으며, 상전이법 제조 시 용매의 함량비를 변화시켜 기

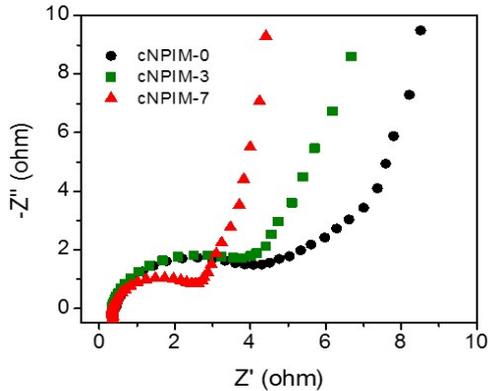


Figure 6. Nyquist plots of cNPIM-0, cNPIM-3, and cNPIM-7.

공구조 변화에 따른 물리적 및 전기화학적 특성에 관한 효과를 확인하였다. THF의 함량이 증가함에 따라 메조, 마크로 크기의 기공이 보다 효과적으로 구현될 수 있었으며 최적화된 특성의 cNPIM-7은 2,101.1 m²/g의 매우 높은 비표면적과 약 30%의 메조 및 마크로 기공의 균형 있는 3차원 다공구조를 나타내었다. 결과적으로 3차원 다공구조 구현을 통해 탄소전극 내에 전해질 이온의 이동을 비약적으로 향상시킬 수 있었으며, 그 결과 전기이중층 커패시터 전극 물질로 응용 시 매우 우수한 비축전용량(304.8 F/g)과 빠른 충·방전 속도(77% 용량유지율@ 100 mV/s)의 전기화학적 특성을 나타내었다.

감 사

본 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(NRF-2015M1A2A2056722)을 받아 수행된 연구입니다.

References

1. H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, and Y. Ding, Progress in electrical energy storage system: A critical review, *Prog. Nat. Sci.*, **19**, 291-312 (2009).
2. A. Aktas, K. Erhan, S. Ozdemir, and E. Ozdemir, Experimental investigation of a new smart energy management algorithm for a hybrid energy storage system in smart grid applications, *Electric Power Syst. Res.*, **144**, 185-196 (2017).
3. A. Gonzalez, E. Goikolea, J. A. Barrena, and R. Mysyk, Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **58**, 1189-1206 (2016).
4. G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 797-828 (2012).
5. A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, Carbon properites and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*, **157**, 11-27 (2006).
6. R. Liu, L. Wan, S. Liu, L. Pan, D. Wu, and D. Zhao, An interface-induced co-assembly approach towards ordered mesoporous carbon/graphene aerogel for high-performance supercapacitors, *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 526-533 (2015).
7. K. Sheng, Y. Sun, C. Li, W. Yuan, and F. Shi, Ultrahigh-rate supercapacitors based on electrochemically reduced graphene oxide for ac line-filtering, *Sci. Rep.*, **2**, 247-252 (2012).
8. J. Chmiola, G. Yuschin, Y. Gotosi, C. Portet, P. Simon, and P. L. Taberna, Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes

- less than 1 nanometer, *Science*, **313**, 1760-1763 (2006).
9. B. M. Yoo and H. B. Park, Current status and perspectives of graphene-based membranes for gas separation, *Membr. J.*, **27**, 216-225 (2017).
10. J. E. Shin and H. B. Park, Gas Separation properties of microporous carbon membranes containing mesopores, *Membr. J.*, **28**, 221-232 (2018).
11. P. M. Budd, E. S. Elabas, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. Mckeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, and D. Wang, Solution-processed, organophilic membrane derived from a polymer of intrinsic microporosity, *Adv. Mater.*, **16**, 456-459 (2004).
12. J. S. Bonso, G. D. Kalaw, and J. P. Ferraris, High surface area carbon nanofibers derived from electrospun PIM-1 for energy storage applications, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 418-424 (2014).
13. J. W. Jeon, J. H. Han, S. K. Kim, D. G. Kim, Y. S. Kim, D. S. Suh, Y. T. Hong, T. H. Kim, and B. G. Kim, Intrinsically microporous polymer-based hierarchical nanostructuring of electrodes via nonsolvent-induced phase separation for high-performance supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 8909-8915 (2018).
14. A. Venault, Y. Chang, D. M. Wang, and D. Bouyer, A Review on polymeric membranes and hydrogels prepared by vapor-induced phase separation process, *Polym. Rev.*, **53**, 568-626 (2013).
15. S. J. Park, S. Y. Jin, and J. Wawasaki, Preparation and characterization of activated carbons based on polymeric resin with KOH-impregnation, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 1111-1115 (2003).
16. B. G. Choi, Y. S. Huh, and W. H. Hong, Electrochemical characterization of porous graphene film for supercapacitor electrode, *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**, 754-757 (2012).
17. P. C. Chen, G. Shen, Y. Shi, H. Chen, and C. Zhou, Preparation and characterization of flexible asymmetric supercapacitors based on transition-metal-oxide nanowire/single-walled carbon nanotube hybrid thin-film electrodes, *ACS Nano*, **4**, 4403-4411 (2010).
18. Z. Li, Y. Mi, X. Liu, S. Liu, S. Yang, and J. Wang, Flexible graphene/MnO₂ composite papers for supercapacitor electrodes, *J. Mater. Chem.*, **21**, 14706-14711 (2011).
19. J. Xu, Q. Gao, Y. Zhang, Y. Tan, W. Tian, L. Zhu, and L. Jiang, Preparing two-dimensional microporous carbon from Pistachio nutshell with high areal capacitance as supercapacitor materials, *Sci. Rep.*, **4**, 5545-5551 (2014).
20. Z. Li, Z. Xu, H. Wang, J. Ding, B. Zahiri, C. M. B. Holt, X. Tan, and D. Mitlin, Colossal pseudocapacitance in a high functionality-high surface area carbon anode doubles the energy of an asymmetric supercapacitor, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1708-1718 (2014).
21. F. Li, M. Morris, and K. Y. Chan, Electrochemical capacitance and ionic transport in the mesoporous shell of a hierarchical porous core-shell carbon structure, *J. Mater. Chem.*, **21**, 8880-8886 (2011).
22. L. Wei and G. Yushin, Electrical double layer capacitors with activated sucrose-derived carbon electrodes, *Carbon*, **49**, 4830-4838 (2011).
23. K. T. Cho, S. B. Lee, and H. W. Lee, Facile synthesis of highly electrocapacitive nitrogen-doped graphitic porous carbons, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 9357-9367 (2014).
24. C. Portet, P. L. Taberna, P. Simon, and C. L. Rovert, Modification of Al current collector surface by sol-gel deposit for carbon-carbon supercapacitor applications, *Electrochim. Acta*, **49**, 905-912 (2004).