

KOH 활성화가 슈퍼커패시터용 콜타르 피치 활성탄소의 전기화학적 성능에 미치는 영향

허지훈 · 서민강* · 김학용 · 김익준** · 박수진***†

전북대학교 유기소재파이버 공학과, *전주기계탄소기술원, **한국전기연구원 전지연구그룹, ***인하대학교 화학과
(2012년 6월 2일 접수, 2012년 7월 5일 수정, 2012년 7월 5일 채택)

Influence of KOH Activation on Electrochemical Performance of Coal Tar Pitch-based Activated Carbons for Supercapacitor

Ji-Hoon Huh, Min-Kang Seo*, Hak-Yong Kim, Ick-Jun Kim**, and Soo-Jin Park***†

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-765, Korea

*Jeonju Institute of Machinery and Carbon Composites, Jeonju 561-884, Korea

**Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-120, Korea

***Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received June 2, 2012; Revised July 5, 2012; Accepted July 5, 2012)

초록: 본 연구에서는 콜타르 피치를 출발물질로 하여 KOH로 활성화시킨 슈퍼커패시터용 전극소재를 제작하였다. 콜타르 피치와 KOH의 활성화 비율을 1:4로 설정한 후 활성화 온도를 600~900 °C까지 100 °C 단위로 4종류의 활성탄소를 제조한 후 피치계 활성탄소의 전기화학적 성능에 대한 KOH 활성화 온도의 영향에 관하여 고찰하였다. 또한 활성탄소의 형태학적 특성 변화를 흡착등온선과 FE-SEM을 통하여 분석하였다. 실험결과, 활성탄소의 커패시턴스는 전극 내 내부저항의 감소에 따라 증가하였는데, 이는 활성화 온도가 증가함에 따라 활성탄소 내 미세기공이 발달했기 때문이라 판단된다.

Abstract: In this work, the coal tar pitch-based activated carbons (ACs) were prepared by KOH activation for electrode materials of supercapacitor. The effects of activation temperature on electrochemical performance of the ACs were investigated with cyclic voltammogram (CV) measurement. The textural and morphological properties of the ACs were measured by adsorption isotherms and field emission scanning electron microscope (FE-SEM) analyses, respectively. The experimental results indicated that the specific capacitance of the ACs increased with developing the micropore volume by activation temperature. As a result the specific capacitance of the ACs increased, owing to the development of micropore volume of the ACs.

Keywords: coal tar pitch, KOH activation, activated carbon, supercapacitor.

서 론

문명의 급속한 발달로 인해 인간의 삶은 편리함과 간편성, 휴대성이 강조되고 있고 그 핵심에 전자제품 및 자동차가 자리 잡고 있다. 하지만, 최근 원유 가격 급등과 친환경 에너지 정책에 따라 화석원료 절감을 위한 국가차원의 에너지 정책을 발표하고 시행되고 있다. 우리나라의 경우 국가 총 에너지의 97% 이상을 수입에 의존하고 있고, 화석연료를 주에너지원으로 사용함으로써 선진국에 비해 많은 양의 이산화탄소를 배출하고 있다. 또한 기후변화협약에 따른 온실가스 배출에 규제를 받고 있고, 점점 국제사회에서의 온실가스에 대한

규제가 강화되어 국제적으로 산업경쟁력이 약화되고 있다. 이러한 에너지 정책 및 환경 규제를 벗어나기 위해 친환경 전기자동차, 충·방전 에너지 저장장치의 개발필요성이 강조되고 있다.¹⁻³

최근 주목받고 있는 충·방전이 가능한 에너지 저장장치로는 슈퍼커패시터가 있다. 슈퍼커패시터라 불리는 전기이중층 커패시터(electric double layer capacitor, EDLC)는 전해질 계면과 전극에 형성되는 전기이중층에서 전하를 띤 이온들이 물리적으로 흡·탈착되는 원리를 이용하여 전기에너지를 저장·방출하는 장치이다.⁴ 또한 높은 출력밀도와 무한에 가까운 사이클 특성, 그리고 높은 충·방전효율 등의 특징을 가지고 있으며 전류변화에 안정적이기 때문에 기존의 이차전지와 달리 보호회로를 생략할 수 있고 단순한 회로 구성이 가능하다. 또한 전극 활물질로서 활성탄소와 같은 탄소재를 사

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjpark@inha.ac.kr

용함으로써 친환경적이며 안전성 또한 우수한 에너지 저장장치라고 할 수 있다.⁵⁻⁷

초고용량 커패시터의 특징 중에서도 핵심기술이라 할 수 있는 전극 활물질은 용량발현 및 주요 특징을 결정짓는 중요한 인자이다. 지금까지 알려진 전극 활물질의 요구조건은 높은 전기전도도, 부반응이 적은 전기화학적 안정도, 그리고 반응공간 확보를 위한 넓은 비표면적이었으며, 따라서 넓은 비표면적의 특징을 갖는 활성탄소가 전극 활물질의 주재료로 사용되어 왔다.^{8,9} 현재 사용되고 있는 전극 활물질용 소재 또한 대부분 활성탄소이며 일부 금속산화물과 탄소에어로젤을 사용하기도 한다.

과거 전극 활물질에 대한 연구로서 활성탄소의 용량을 넘어서기 위한 소재로 루테튬옥사이드와 의사커패시터용 금속산화물들을 이용한 전극제조도 활발하게 이루어졌지만,¹⁰⁻¹² 금속산화물들은 전압의 한계로 인한 에너지밀도와 제조비용의 제한적인 문제 때문에 지금까지도 상용화는 쉽지 않은 실정이다. 그 후 2000년대에 들어서 다시 탄소재를 이용하여 전극 활물질 연구가 활발히 이루어지면서 전극 활물질용 탄소재의 개발견이 이루어지고 있고 pitch계 활성탄소의 경우 비표면적이 큰 특징이 있기 때문에 콜타르 피치를 원재료로 한 탄소전극도 연구되고 있다.¹³⁻¹⁵

활물질용 탄소재의 활성화시에 사용되는 화학적 활성화제로는 KOH, Na₂CO₃, NaOH, ZnCl₂, MgCl₂, H₃PO₄ 등의 산성 및 염기성 약품들이 주로 사용되며, 온도가 상승함에 따라 활성화제의 침식 및 산화반응에 의한 탄소의 소비로 고비표면적을 얻을 수 있는 방법이며, 특히 활성화제 중 KOH는 고비표면적을 얻을 수 있는 약품으로 널리 사용되고 있다.^{16,17}

본 연구에서는 알칼리계 약품부활과 활성온도에 변화를 줌으로써 콜타르 피치를 이용한 활성탄소전극의 전기전도도와 비표면적 증대 등 물성변화가 활성탄소의 전기화학적 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 하였다.

실 험

재료 및 시편제조. 본 실험에서 사용된 coal tar pitch는 포스코켄텍(주)에서 생산되었고 화학적 활성화제로는 KOH가 사용되었다. 가장 높은 비표면적을 갖는 샘플을 찾기 위해 coal tar pitch와 KOH를 각각 1:1~1:4 무게비율로 혼합하여 샘플을 제작하여 실험하였다. 활성화 온도는 600~900 °C까지 100 °C 단위로 측정하였으며 열처리 조건은 Ar 기체가 200 cc/min로 일정하게 흐르는 furnace에서 5 °C/min로 승온하여 목표온도까지 도달 후 30분 동안 유지시킨 후 서서히 냉각하였다. 이렇게 제조된 활성탄소를 freezer mil을 이용해 작은 입자 크기로 분쇄하였다. 그 후 1 M의 염산수용액에 활성탄소를 넣은 뒤 70 °C에서 12시간 동안 가열, 교반하여 불순물을 제거한 후에 pH가 7이 될 때까지 증류수로 반복 세정하

였다. 세정된 활성탄소는 100 °C에서 24시간 동안 건조하여 전극 활물질로 사용하였다. 600, 700, 800 및 900 °C로 활성화된 활성탄소는 AC-6, AC-7, AC-8 그리고 AC-9로 각각 명명하였다.

구조적 특성. KOH로 활성화된 활성탄소의 형태와 결정성을 분석하기 위해 Raman 분광기(JOBINYVON LabRAM HR UV-Visible-NIR, HORIBA)를 사용하였고 G-peak와 D-peak의 발달여부를 중점적으로 분석하였다. 또한 활성탄소의 결정구조와 결정화도를 관찰하기 위해 wide angle X-선 회절 분석을 하였으며, source로 CuK α ($\lambda = 0.154$ nm)를 장착한 X-ray diffraction(XRD, BRUKER/D2 PHASER) 분석장비를 이용하여 측정하였다.

형태학적 특성 및 표면특성. 활성탄소의 비표면적 및 기공 크기를 분석하기 위해 573 K에서 24시간 동안 degassing 후 BET(BELSORP-MAX, BELSORP, JAPAN)를 이용하여 10⁻⁶~10⁰ torr의 상대압력에서 N₂ 기체의 흡착량과 비표면적을 측정하였으며, t-plot으로부터 미세기공의 부피를 구하였다. 또한 Barret-Joyner-Halenda(BJH) 방법을 이용해 중기공 발달 여부도 확인하였다. 또한 field emission scanning electron microscope(FE-SEM, HITACHI S-4700, HITACHI, JAPAN)을 이용하여 활성탄소의 표면특성을 관찰하였다.

전기화학적 특성. Coal tar pitch를 원재료로 제작한 활성탄소를 이용하여 커패시터용 셀을 제작한 후 전기화학 분석장치(Iviumstat, Ivium Technologies)를 이용하여 CV 및 비촉전량을 측정하였다. 이때 0.1 mm 두께의 니켈 포일을 전도성 컬렉터로 사용하였다. 제조한 활성탄소 80%를 활물질로 하고 바인더로는 PVDF 10%, 도전재로는 전도성 카본블랙을 10%로 하여 제작하였고 전해질로는 6.0 M의 KOH 수용액을 사용하였다.

결과 및 토론

Raman Spectrum 분석. Figure 1에 활성탄소의 열처리 온도에 따른 Raman Spectroscopy 분석 결과를 나타내었다. 활성화된 4개의 활성탄소에서 흑연결정의 E_{2g2} 모드에 기인한 G-peak(1580 cm⁻¹)를 확인할 수 있었다. 또한 열처리 온도가 증가할수록 탄소 결정에 기인한 1350 cm⁻¹ 근처의 D-peak의 피크 강도가 점점 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 열처리 온도가 증가할수록 활성탄소 표면에 점착된 KOH가 더욱 더 활발히 활성화됨에 따라 표면의 기공 또한 증가하여 활성탄소의 구조에 영향을 주어 내부구조가 변형된 것으로 판단된다.¹⁸

비표면적 및 기공크기 분석. KOH로 활성화된 활성탄소의 기공구조 변화를 살펴보기 위하여 10⁻⁶~10⁰ torr의 상대압력에서 N₂ 기체의 흡착량을 측정하여 흡착등온곡선을 구하였으며, Figure 2에 제조된 활성탄소의 흡착등온곡선을 나타내

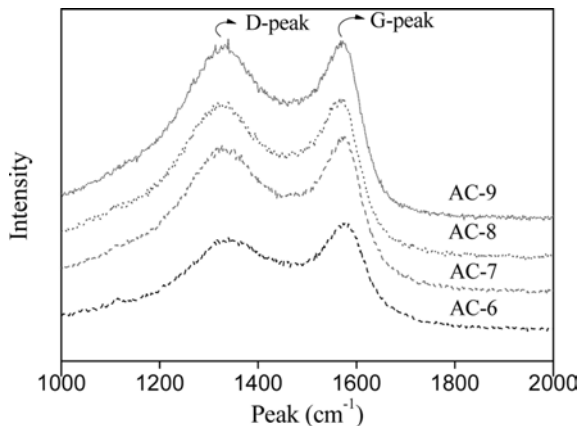


Figure 1. Raman spectra of the activated carbons as a function of activation temperature.

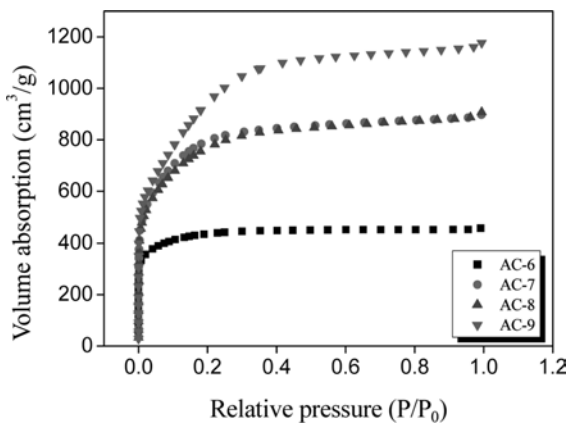


Figure 2. N₂/77 K adsorption isotherms of the activated carbons as a function of activation temperature.

Table 1. Porous Structure Parameters of the ACs

Samples	S_{BET}^a	V_{Total}^b	V_{Micro}^c	V_{Meso}^d	D_p^e	$V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}^f$
AC-6	1615	0.70	0.63	0.085	1.76	88
AC-7	2940	1.39	1.03	0.37	1.88	74
AC-8	2835	1.41	0.95	0.46	1.98	67
AC-9	3555	1.82	0.97	0.85	2.04	53

^aSpecific surface area determined from the BET method(m²/g).

^bTotal pore volume(cm³/g): $V_{\text{ads.}} (P/P_0 = 0.095) \times 0.001547$.

^cMicropore volume(cm³/g): $V_{\text{Total}} - V_{\text{Meso}}$.

^dMesopore volume(cm³/g): BJH equations.

^eAverage pore diameter(nm): $0.2 \times S_{\text{BET}}/V_{\text{ads.}}$.

^fMicropore volume ratio(%): $V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$.

었다. 활성탄소의 N₂ 흡착등온곡선은 BET 분류 중 미세기공의 발달을 볼 수 있는 Langmuir 등온선의 형태인 Type I임을 확인하였다. 일반적으로 전해질의 활발한 이동이 가능하기 위해서는 활성탄소표면에 중기공과 미세기공이 적절히 혼합된 형태의 다공성 탄소가 필요하다. 제조된 활성탄소의 비

표면적, 미세기공과 중기공 그리고 전체기공의 부피와 비율, 그리고 기공반경들을 Table 1에 나타내었다. 열처리온도의 증가에 따라 총기공량과 중기공량의 부피가 증가함을 확인할 수 있었다. 그리고 AC-6에서는 다른 활성탄소에 비해 현저히 적은 기공함유량을 보였는데 이는 활성화 온도가 너무 낮아 활성화가 제대로 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 또한 AC-7에서 가장 높은 미세기공량의 활성탄소를 얻을 수 있었고 AC-9에서 가장높은 중기공량의 활성탄소를 얻을 수 있었는데, 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 KOH가 더욱 활발한 활성화를 하기 때문에 미세기공의 지름이 확대되고, 그 결과 중기공이 우세하게 발달되는 것으로 판단된다.^{19,21}

XRD 및 SEM 분석. XRD 회절분석은 물질의 결정구조를 분석하는데 사용되는 보편적인 방법으로 Figure 3에 AC-6, AC-7, AC-8 및 AC-9의 XRD 측정결과를 나타내었다. AC-6의 경우 C(002) 피크에서 완전한 경사의 피크를 확인할 수 있었는데, C(002) 피크는 탄소결정성에 기인한 피크임을 고려할 때 AC-6은 완전한 활성화가 되지 않아 완벽한 활성탄소로서의 성질을 갖지 못하는 것으로 판단된다.²² 하지만 AC-7, AC-8, AC-9의 경우 C(002) 피크가 사라지는 것을 관찰할 수 있었다. 이를 통해 AC-7, AC-8, AC-9의 경우 활성탄소에 정착된 KOH가 대부분 활성화되어 활성탄소의 내부에 영향을 주어 내부 구조가 변화하여 피크가 사라지는 것으로 판단된다. 또한 콜타르 피치에 정착된 KOH를 600~900 °C로 활성화하였을 때 KOH가 활성탄소의 표면에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해 SEM을 이용하여 활성탄소 표면을 관찰하였다.

Figure 4는 다공성 활성탄소의 표면구조를 나타낸 SEM사진으로 활성화 온도가 증가함에 따라 중기공의 수가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 AC-9의 경우 AC-6, AC-7, AC-8에 비하여 활성탄소 표면의 중기공의 수가 크게 발달한 것을 확인할 수 있었다.

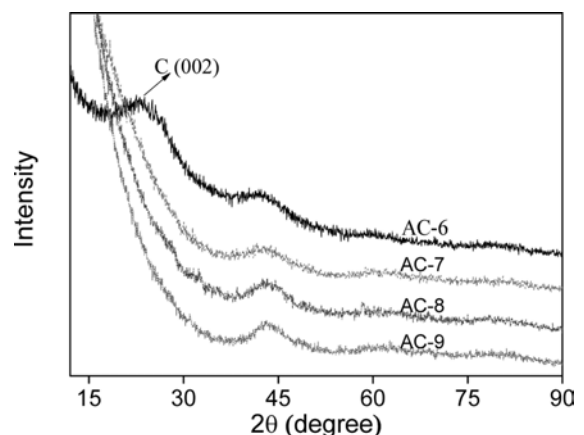


Figure 3. XRD curves of the activated carbons as a function of activation temperature.

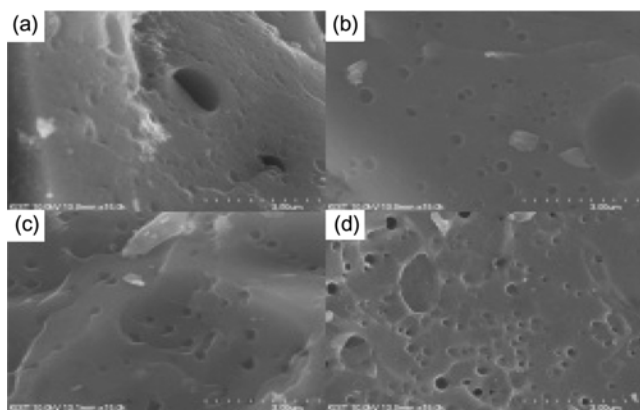


Figure 4. FE-SEM micrographs of the activated carbon: (a) AC-6; (b) AC-7; (c) AC-8; (d) AC-9.

CV 분석. KOH 활성화 온도를 변화시켜 제조한 활성탄소의 기공구조에 따른 전기화학적 특성변화를 고찰하였다. Figure 5는 활성탄소를 전극으로 하고 6 M KOH를 전해질로 사용하여 전압구간 -1.0부터 0 V의 범위에서 주사속도 10 mV/s로 측정된 순환전류전압곡선(CV)을 나타낸 결과이다. Figure 5에서 알 수 있듯이 활성탄소의 CV곡선은 EDLC의 특성인 정방향 형태를 나타내었다. 하지만, AC-6은 앞선 실험에서 분석했던 것과 같이 활성화가 완벽히 이루어지지 않아 면적이 작은 CV곡선을 나타내었다. 또한 AC-7의 CV곡선의 면적이 가장 넓은 것으로 나타났고 AC-8과 AC-9는 비슷한 값을 보였는데, 이는 BET결과로 볼 때 활성화가 제대로 이루어지지 않은 AC-6을 제외한 AC-7, 8, 9 중 AC-7의 미세기공량이 가장 높았고 AC-8과 AC-9는 미세기공량의 차이가 크지 않았기 때문에 CV결과 또한 차이가 크지 않았던 것으로 판단된다.

Figure 6은 활성탄소를 전극으로 사용하여 -1.0부터 0 V의 범위 내에서 전류밀도 0.5 A/g의 값으로 충·방전 테스트를

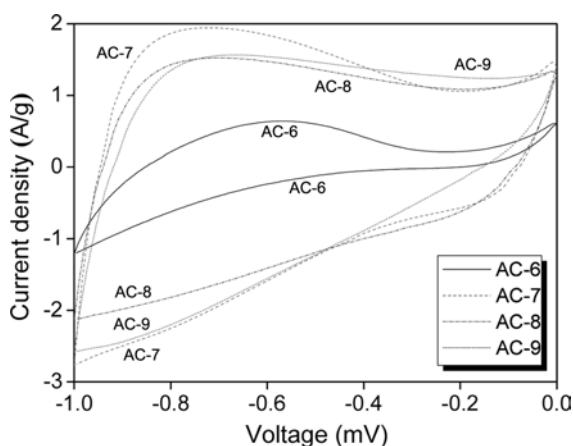


Figure 5. CV curves of the activated carbons at a scan rate of 10 mV/s in 6 M KOH electrolyte.

실시한 결과이다. 충·방전 곡선이 삼각형에 일치할수록 좋은 커패시터 특성을 나타낸다고 알려져 있으며,²³ 활성화가 완벽히 이루어지지 않은 AC-6을 제외한 모든 시료에서 이상적인 커패시턴스 거동이 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 AC-9의 경우에는 중기공량이 많고 저항측면에서 좋지 않은 거동을 보인 것으로 보아 충·방전 거동에 있어서 상대적으로 큰 전압강하현상을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

KOH로 활성화 처리된 활성탄소의 축전용량(specific capacitance)을 다음 식 (1)을 사용하여 구하였으며 이를 Figure 7에 나타내었다.

$$C_{\text{spec}} = \frac{I \times t}{\Delta V \times m} \quad (1)$$

여기서 I 는 방전 전류, t 는 방전시간, m 은 전극무게, 그리고 ΔV 는 전압구간을 의미하며 각 시편의 축전용량을 식 (1)을 이용하여 질량 당 패러데이값(F/g)으로 계산하였다. 또한 CV 분석을 통해 전극의 효율은 단순히 비표면적과 비례하지 않는 것을 알 수 있었는데 EDLC의 충·방전 특성은 미세기

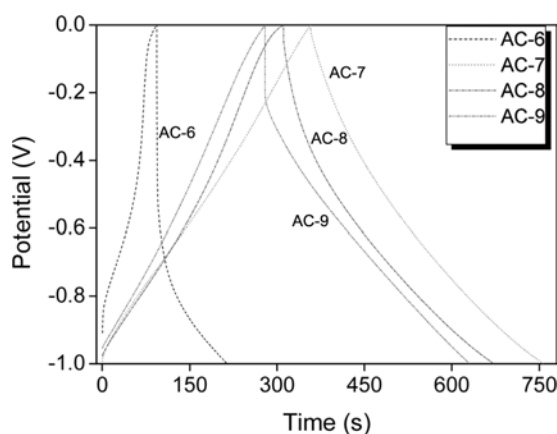


Figure 6. Charge/discharge curves of the activated carbons with density at 0.5 A/g in 6 M KOH electrolyte.

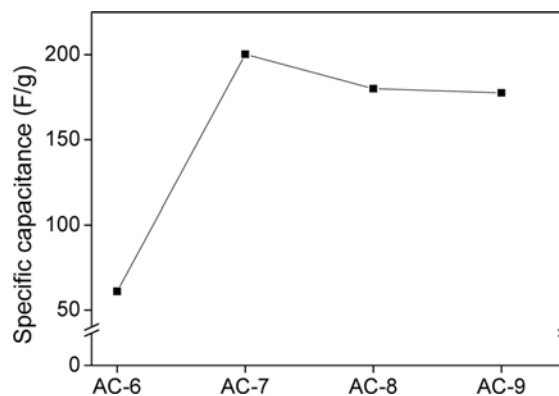


Figure 7. Specific capacitance of the activated carbons.

공량에 비례하는 결과를 얻었고 이는 높은 비표면적과 중기공의 영향으로 활성탄소 내부의 저항성이 높아져 전압강하현상이 발생했기 때문이라 판단된다. 미세기공량이 높은 AC-7이 200 F/g으로 다른 시료에 비해 높은 축전용량을 보였으며 미세기공량의 차이가 미미했던 AC-8과 AC-9는 각각 180과 178 F/g으로 축전용량 값 역시 차이가 크지 않았으며 활성화가 제대로 이루어지지 않은 AC-6의 경우 61 F/g으로 다른 샘플에 비해 상대적으로 작은 축전용량을 나타내었다.

결 론

본 연구에서는 KOH 활성화에 통해 얻은 활성탄소를 전극물질로 사용하여 전기이중층 커패시터(EDLC)의 특성을 분석하였다. 각각의 시편은 활성화 온도를 600~900 °C로 하여 제조하였다. 결과로서, 활성화 온도가 증가함에 따라 총기공량, 중기공이 증가함을 확인하였고 높은 미세기공이 활성탄소 전극의 축전용량을 증가시킴을 알 수 있었다. 결론으로 기존 슈퍼커패시터 전극으로 사용되던 탄소계 재료의 비표면적과 비축전용량이 각각 2000~3000 m²/g, 80~300 F/g 임을 고려할 때,²⁴ 콜타르 피치를 출발물질로 하여 제조된 활성탄소는 다른 전극재료보다 높은 비표면적(AC-9, 3555 m²/g)과 우수한 비축전용량(AC-7, 200 F/g)을 나타내므로 콜타르 피치 활성탄소의 활성화 온도 변화에 따라 슈퍼커패시터용 전극재료로서 사용 가능성을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부 및 한국산업기술평가관리원의 산업원천기술개발사업(정보통신)의 일환으로 수행하였음(과제번호: KI002177, 유비쿼터스 전원용 Pouch/Radial형 리튬이온 커패시터).

참 고 문 헌

1. K. S. Kim and S. J. Park, *Synthetic Metals*, **161**, 1966 (2011).
2. K. S. Kim and S. J. Park, *Electrochim. Acta*, **56**, 10130 (2011).
3. M. K. Seo and S. J. Park, *Curr. Appl. Phys.*, **10**, 241 (2010).
4. J. K. Sun, E. H. Um, and C. T. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 11 (2010).
5. B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1539 (1991).
6. B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Plenum Publishing, New York, 1999.
7. S. J. Park and K. D. Kim, *Polymer(Korea)*, **22**, 994 (1998).
8. I. Tanahashi, A. Yoshida, and A. Nishino, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3952 (1990).
9. I. Tanahashi, A. Yoshida, and A. Nishino, *Carbon*, **28**, 477 (1990).
10. J. P. Zheng and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L6 (1995).
11. J. P. Zeng, P. J. Cygan, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2699 (1995).
12. T. R. Jow and J. P. Zheng, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 49 (1998).
13. B. Petrova, B. Tsyntsarski, T. Budinava, N. Petrov, C. O. Ania, J. B. parra, M. Mladenov, and P. Tzvetkov, *Fuel Processing Technol.*, **91**, 1710 (2010).
14. K. S. Yang, B. H. Kim, and W. J. Lee, *Polym. Sci. Technol.*, **21**, 2 (2010).
15. H. Zheng and M. S. Kim, *Carbon Lett.*, **12**, 243 (2011).
16. A. N. Weunerberg and T. M. O'Grady, U.S. Patent 4,082,694 (1978).
17. H. N. Schafer, U.S. Patent 4,039,473 (1977).
18. H. Yuan, D. H. Shin, B. Kim, and C. J. Lee, *Carbon Lett.*, **12**, 218 (2011).
19. K. C. Roh, J. B. Park, C. T. Lee, and C. W. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 2 (2008).
20. A. Nasser and E. Hendawy, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 3723 (2009).
21. B. C. Bai, J. G. Kim, M. Naik, J. S. Im, and Y. S. Lee, *Carbon Lett.*, **12**, 171 (2011).
22. K. S. Kim and S. J. Park, *Carbon Lett.*, **13**, 51 (2012).
23. K. S. Kim and S. J. Park, *Electrochim. Acta*, **56**, 1629 (2011).
24. J. H. Lee and H. T. Jung, *Polym. Sci. Technol.*, **18**, 6 (2007).