

KOH와 CO₂ 활성화에 의한 카본에어로젤의 기공특성 및 EDLC 전극재로서의 전기화학적 특성

서혜인 · 김상길* · 정지철† · 김명수†

명지대학교 화학공학과, *(주)비츠로셀 연구소

(2016년 1월 18일 접수, 2016년 2월 29일 수정, 2016년 3월 4일 채택)

Preparation and Characterization of Carbon Aerogel Activated with KOH and CO₂: Effect of Pore Size Distribution on Electrochemical Properties as EDLC Electrodes

Hae Inn Seo, Sang-Gil Kim*, Ji Chul Jung†, and Myung-Soo Kim†

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin, Gyeonggi-do 17058, Korea

*R&D Center, Vitzrocell Co. Ltd., Chungnam 32417, Korea

(Received January 18, 2016; Revised February 29, 2016; Accepted March 4, 2016)

초록: 카본에어로젤(CA)의 KOH와 CO₂ 활성화를 진행하여 기공특성 및 전기화학적 특성에 끼치는 영향을 조사하였다. KOH로 활성화된 CA는 높은 비표면적과 높은 EDLC 전극 비용량을 나타냈지만, 미세기공보다 중기공이 더 발달하였고, 고전류에서 상대적으로 비용량의 감소폭이 크며, 활성화과정에서 결정성을 대부분 잃어버려 전기전도도가 낮았다. 한편, CO₂ 활성화된 CA는 KOH 활성화된 CA에 비해 1/2 수준의 비표면적을 갖지만, 80% 전후의 비용량을 나타냈다. CO₂ 활성화된 CA의 기공분포는 1 nm 근처의 미세기공이 상대적으로 더 많이 발달하였고, 적절한 기공구조로 인해 고전류에서 용량의 감소폭이 상대적으로 작았으며, 활성화 후 결정성을 유지하여 전기전도도가 상대적으로 높았다. CO₂ 활성화된 CA의 전기화학적 특성을 향상시키기 위해 활성화온도를 850에서 1000 °C로 변화하였을 때, 활성화온도의 증가에 따라서 비표면적과 비용량이 증가하였다. 하지만, 활성화수율 및 단위면적당 비용량을 고려하여 최적의 활성화온도는 950 °C로 결정하였다.

Abstract: A resorcinol-formaldehyde (RF) carbon aerogel (CA) was activated with KOH and CO₂. The effect of KOH and CO₂ activation on the textural properties and the electrochemical properties of CA was investigated. The KOH activated carbon aerogel (KOHACA) had higher specific surface area and specific capacitance as an electric-double-layer-capacitor (EDLC) electrode than the CO₂ activated carbon aerogel (COACA), but the COACA exhibited better electrochemical performance at a high current than the KOHACA. The COACA had more uniform pore structure of around 1 nm and higher electrical conductivity due to increased micro-crystallinity as compared to the KOHACA. As the activation temperature increased in the range of 850~1000 °C, the specific surface area and specific capacitance per mass of COACA increased. However, the optimal activation temperature was determined as 950 °C considering activation yield and specific capacitance per area.

Keywords: resorcinol-formaldehyde, carbon aerogel, electric-double-layer-capacitor, KOH activation, CO₂ activation.

서 론

최근 환경문제로 인해 환경 친화적인 재료를 사용하는 에너지 저장 시스템과 하이브리드 전기 자동차시장이 빠르게 성장하고 있다. 이로 인해 환경 친화적인 고 전력에너지 자원에 대한 요구도 증가해 왔다.¹ 이러한 수요에 따라서 최근

주목받고 있는 에너지 저장장치로는 전기이중층 커패시터가 있다. 슈퍼커패시터라고도 불리는 전기이중층 커패시터(electric double layer capacitor, EDLC)는 긴 수명과 빠른 충·방전시간, 환경 친화성, 높은 출력 특성 등을 가지고 있으며, 메모리 백업, 에너지 저장장치, 하이브리드 전기장치 등에 적용되고 있다. EDLC는 전극물질과 전해질 사이의 형성된 전기 이중층에서 전자와 전하 이온이 물리적으로 흡착되어 전기 에너지를 저장·방출하는 원리로 작동하는 기기이다.^{2,4}

EDLC의 전극 물질은 고 용량을 얻기 위해 높은 표면적과 다공성을 가진 물질들이 언급되어 왔다. 그 예로 활성탄, 탄

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: myungkim@mju.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

소나노튜브(CNT), 탄소섬유, 카본에어로젤 등이 있다. 이러한 탄소 물질이 전극물질로 사용될 때 탄소 표면에 발달된 기공들에 전해질 이온이 흡·탈착하여 전기이중층이 형성되고, 그 때 발생하는 전기화학적 메커니즘에 따라 EDLC가 작동한다.⁵ EDLC 작동 원리에 따라 많이 상용되고 있는 전극 물질인 활성탄은 높은 비표면적과 낮은 비용, 중기공과 미세 기공이 발달되어있는 소재이다. 하지만, 다른 탄소 물질들 보다 상대적으로 전도도가 낮고, 고 전류에서 충·방전용량이 낮아지는 문제점이 있다.⁶ 이를 극복하기 위해서 사용한 전극 물질이 카본에어로젤(carbon aerogel, CA)이다. CA는 3차원 기공구조를 가지며 균일한 중기공이 발달되어있는 소재이다. 약 3~13 nm 정도의 기공크기분포를 가지며 높은 전기화학적 특성 및 충전용량을 가진다.^{7,8} 장점으로는 세공의 조절이 용이하며 전기전도성이 우수하지만, 활성탄에 비해 상대적으로 비표면적이 작다.^{9,10} 또한 카본에어로젤이 EDLC에 응용될 때, 다양한 제조공정에 의해 카본에어로젤의 입자크기가 결정된다. 입자의 크기가 작을 경우 중기공의 부피가 높아지며 입자의 크기가 클 경우 중기공의 형성이 어려워 이온 접근이 어려운 미세기공의 부피가 증가하여 전체 용량을 감소시킨다.¹¹ 그러므로 적합한 입자크기를 통해 기공을 조절하여 EDLC 전극의 용량을 조절할 수 있다.

활성화는 카본구조의 산화반응을 통해 새로운 기공의 생성과 기공의 크기를 성장시키므로, EDLC 전극으로 사용되는 탄소 물질의 전기화학적 특성을 향상시킨다.^{12,13} 활성화는 크게 화학적 활성화와 물리적 활성화로 나뉜다. 화학적 활성화는 활성화제인 KOH, ZnCl₂, H₃PO₄ 등을 탄소물질과 혼합하여 사용한다. 그 특징으로는 낮은 온도에서도 활성화가 가능하며, 제조된 활성탄은 높은 수율 및 비표면적을 가진다. 하지만, 활성화과정 후 장치부식과 폐수가 발생하는 등 환경 문제가 발생하며, 후 처리 또한 복잡하므로 처리비용이 증가하게 된다. 또한 세척 과정을 거치지만 기공 내부에 활성화제가 남아있어 전기화학적 특성이 떨어질 수 있다. 실제 공정에서는 적은 비용으로 최대효율을 얻어야 하므로 화학적 활성화의 문제점은 개선되어야 할 사항이다. 한편, 물리적 활성화는 활성화제인 CO₂, O₂, steam 등을 탄소물질에 가스분위기로 흘려주며 사용하므로 높은 온도에서 활성화가 진행되어야 하며, 화학적 활성화에 비해 상대적으로 낮은 비표면적을 가진다. 하지만, 공정이 간단하고 환경 친화적이며 저렴한 비용으로 공정이 진행된다는 장점이 있다.^{14,15} 최근 CO₂를 활성화제로 선택하고 CA의 활성화시간을 최적화하여 EDLC 전극의 전기화학적 특성을 향상시키려는 연구가 진행되었고, CA의 전기화학적 특성과 textural property를 향상시키기 위한 방법으로 CO₂ 활성화 공정이 우수하다고 보고하였다.¹⁶ 또 다른 연구에서는 CA 제조에서 resorcinol(R)과 sodium carbonate(C)의 몰비(R/C)를 변화시켜 제조한 후 CO₂를 활성화제로 선택하여 활성화 카본에어로젤(activated carbon

aerogel, ACA)을 제조하면, burn-off가 증가함에 따라 중기공의 부피 증가로 비표면적이 높아져 높은 비 용량을 얻을 수 있다고 주장하였다.¹⁷

활성화 과정을 통한 전극표면에 형성된 기공크기 분포는 EDLC의 용량에 많은 영향을 끼친다. 하지만, 모든 기공이 EDLC 용량 증대에 기여하지 않는다. 일반적으로 3~5 nm의 중기공이 많이 발달할수록 높은 용량의 EDLC를 제작할 수 있다고 알려져 있다.^{18,19} 하지만, 최근 1 nm 이하의 미세기공이 중기공보다 EDLC의 용량에 더 중요한 역할을 한다는 연구결과가 발표되었다.²⁰ 이러한 연구 결과에 따르면 미세기공의 성장으로 EDLC의 용량을 증대시키고, 중기공의 성장으로 EDLC 고출력밀도를 얻을 수 있다고 제안하였다.

본 연구에서는 물리적 활성화와 화학적 활성화 방법을 통해 활성화된 ACA의 특성을 고찰하였다. 물리적 활성화는 활성화제로 CO₂를, 화학적 활성화는 활성화제로 가장 널리 쓰이는 KOH를 선택하여 활성화 공정 후의 기공크기분포와 결정화도의 변화를 관찰하고, EDLC 전극에 적용하여 전기화학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 최근 진행된 연구들과 관련하여 CO₂ 활성화에 의한 카본에어로젤의 기공구조 및 전기화학적 특성에 초점을 맞춰 KOH 활성화와 비교하여 차이점을 고찰하였다. 또한, CO₂ 활성화과정에서 활성화온도가 ACA EDLC 전극의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

실 험

카본에어로젤 제조. 카본에어로젤을 제조하기 위해 formaldehyde와 resorcinol을 전구체(1:2 몰 비)로 하고, 염기성 촉매인 Na₂CO₃와 증류수를 혼합하여 에어로젤 졸 형태로 만들었다. 형성된 에어로젤 졸을 80 °C의 오븐에서 2일간 젤화를 통해 wet 젤 상태로 제조하였다. 제조된 wet 젤을 아세톤을 이용해 50 °C의 오븐에서 치환하여 에어로젤 내부의 중기공이 상온·상압에서 무너지지 않도록 하였다. 아세톤을 물과 치환해준 후, 상온에서 24시간 건조시키고, 50 °C의 오븐에서 24시간 건조시킨다. 제조된 에어로젤을 200 °C에서 1시간 소성한 후 800 °C에서 2시간 동안 5 °C/min으로 N₂ 분위기에서 탄화시킨다. 탄화된 카본에어로젤을 CA로 명명하였다.

카본에어로젤 활성화. CA를 KOH와 CO₂로 활성화시켜 ACA를 제조하였다. KOH 활성화는 KOH와 CA를 4:1의 질량 비로 혼합하고 분쇄시켰다. 혼합한 시료를 furnace에 넣고 800 °C까지 5 °C/min으로 승온 후, 2시간 동안 N₂ 분위기에서 활성화시켰다. 활성화한 후 남아있는 KOH를 제거하기 위해 증류수로 충분히 세척한 후, 80 °C 오븐에서 24시간 충분히 건조시켰다. KOH로 활성화된 카본에어로젤은 KOHACA로 명명하였다. CO₂ 활성화는 CA를 furnace에 넣고 850~1000 °C까지 5 °C/min으로 승온 후, 2시간 동안 CO₂ 분위기에

서 활성화시켰다. CO₂로 활성화된 카본에어로젤은 COACA로 명명하였고, 850, 900, 950 및 1000 °C에서 활성화된 COACA는 COACA850, COACA900, COACA950 및 COACA1000로 각각 명명하였다.

물리적 특성. 활성화 전후의 카본에어로젤의 결정화도를 확인하기 위해서 X-ray diffraction(XRD, Shimadzu, XRD-7000) 장비를 이용하여 측정하였다. 비표면적과 기공특성을 분석하기 위해 질소 흡탈착 실험(Micrometrics, ASAP-2020)을 수행하였고, brunauer-emmett-teller(BET) 식을 적용하여 비표면적을 계산하였다. 기공크기분포를 측정하기 위해 질소의 흡탈착 등온선과 barret-joyner-hallender(BJH) 및 MP-plot 방법을 사용하였다. 또한 non-local density functional theory (NLDFT) plot을 이용하여 미세기공분포를 확인하였다. 활성화 전후 카본에어로젤의 표면 및 내부구조를 세부적으로 관찰하기 위해서 TEM(JEM2100, JEOL) 및 SEM(S-3500N, Hitachi) 분석을 수행하였다.

전극제조. 제조한 활성화 카본에어로젤 활물질과 도전재로 카본블랙(Super-P), 바인더로 poly(vinylidene fluoride)(PVDF)를 8:1:1의 비율로 혼합하고, 1시간 동안 충분히 교반시켰다. 용매로는 1-methyl-2-pyrrolidone(NMP)를 넣어 슬러리를 제조하였다. 제조한 슬러리를 집전체인 에칭된 알루미늄 호일에 닥터블레이드 법으로 코팅하고, 70 °C 오븐에서 24시간 건조시켰다. 80 °C의 roll 프레스를 이용해 압착시킨 후, 70 °C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 EDLC 전극으로 사용하였다.

EDLC 셀 조립. 건조된 전극물질을 알맞은 크기로 편칭한 후 무게를 잰 후 아르곤 기체가 충전된 건조한 glove box 안에서 전해액이 들어있는 유리 바이알에 넣고, 전해액이 전극물질 표면에 충분히 스며들 수 있도록 24시간 동안 담가두었다. 그리고 코인 셀 케이스와 캡 사이에 분리막, 가스켓, 전극물질, 스프링, 디스크를 차례대로 올려놓고 전해액을 충분히 가한 후 압착하여 조립하였다. 분리막은 polypropylene (PP), 전해질은 1 M의 TEABF₄염이 용해된 acetonitrile(ACN) 전해액을 사용하였다.

전기화학적 특성. 코인 셀 형태의 EDLC의 전기화학적 특성을 확인하기 위해 CV(cyclic voltammogram, Potentiostat/Galvanostat Model 273 A, EG&G)와 충·방전장치(charge/discharge cyler, WBCS3000, WonA Tech Co., Ltd.)를 사용

하여 정전용량을 측정하였다. 시료의 표면 전기전도도를 측정하기 위해 four-point-probe(CMT-1000N, Chang Min Tech.)를 사용하였다. 또한 EDLC 전극에서의 저항특성을 확인하기 위해서 EIS(electrochemical impedance spectroscopy, high power EIS potentiostat, CS310)로 측정하였고, 주파수 범위는 100 kHz~0.01 Hz이었다.

결과 및 토론

비표면적 및 기공크기 분석. 활성화 전후 CA의 N₂ 흡착량을 표현한 흡착등온선들을 Figure 1에 나타내었다. CA와 활성화한 ACA의 흡탈착 곡선은 모두 type IV의 H2형 곡선을 보였다.²¹ 흡착등온선들을 살펴보면 미세기공과 중기공이 형성하였으며, 상대적으로 중기공이 미세기공에 비해 더 발달하였음을 확인할 수 있었다. CA 및 KOHACA와 COACA900의 비표면적, 미세기공과 중기공 그리고 전체기공의 부피와 평균기공 반경을 Table 1에 나타내었다. CA와 비교해서 KOHACA와 COACA900 모두 비표면적과 미세기공의 증가를 확인할 수 있었다. 활성화에 의한 미세기공의 증가로 평균세공 크기는 1/2 수준으로 감소되었다. 비표면적, 미세기공 및 중기공의 모든 요소에서 KOHACA의 증가폭이 COACA의 증가 폭보다 컸다. COACA의 비표면적은 KOHACA 비

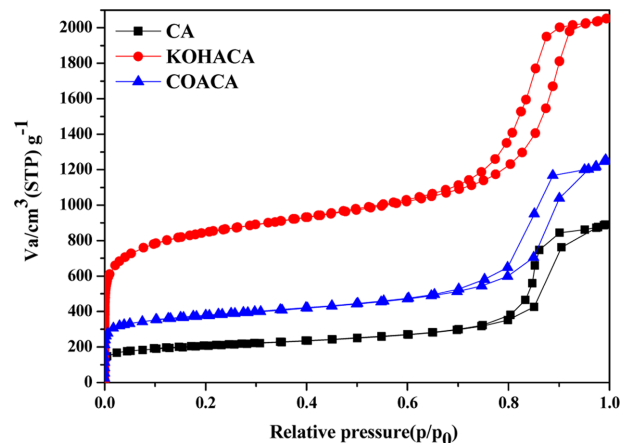


Figure 1. N₂ adsorption isotherms of the activated carbon aerogels with different activation methods.

Table 1. Textural Properties of CA with KOH and CO₂ Activation

Sample	S _{BET} ^a	d _{ave} ^b	V _{micro} ^c	V _{meso} ^d	V _{total} ^e	F/g ^f	F/cc ^g	μF/cm ²	Density ^h	Yield ⁱ
CA	644	8.74	0.13	1.25	1.40	9.45	6.14	1.53	0.65	-
KOHACA	3091	4.09	0.61	2.21	3.16	24.9	16.9	0.81	0.68	70
COACA	1349	4.34	0.34	1.06	1.46	18.8	12.0	1.39	0.64	65

^aSpecific surface area determined by BET method (m²/g). ^bAverage pore diameter (nm). ^cMicropore volume (cm³/g). ^dMesopore volume (cm³/g). ^eTotal pore volume (cm³/g). ^fCyclic voltammogram specific capacitance (F/g). ^gSpecific capacitance per volume (F/cc). ^hDensity (g/cm³). ⁱActivation yield (%).

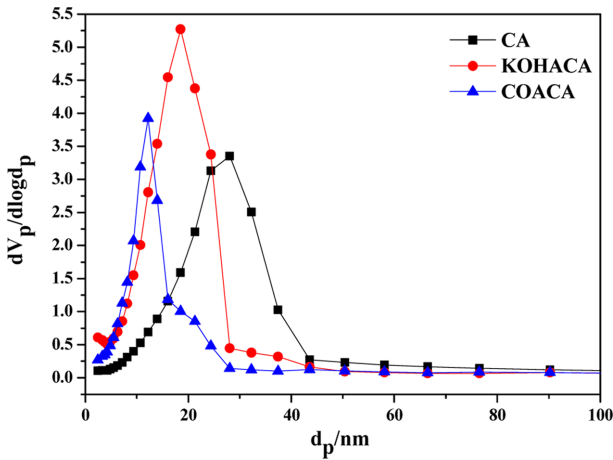


Figure 2. Pore size distribution from Barret-Joyner-Hallender method.

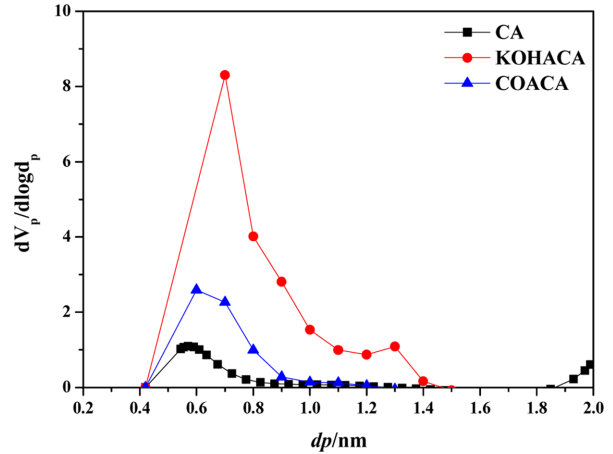


Figure 3. Pore size distribution from MP plot method.

표면적의 44% 수준이며, 중기공의 부피는 KOHACA의 약 48% 수준이었고, 미세기공의 부피는 KOHACA의 약 56% 수준을 나타냈다.

활성된 카본에어로젤의 중기공 크기분포를 조사하기 위해 BJH model을 분석하여 Figure 2에 나타내었다. 활성화 전의 CA는 중기공의 크기분포가 30 nm 부근에서 최대치를 보였고, CA 입자들 간에 형성된 기공들에 의한 것으로 판단되었다. 활성화 후에는 카본에어로젤 입자 내의 카본구조의 KOH 및 CO₂에 의한 산화반응으로 새로운 작은 기공들이 생성되어 기공크기분포의 최대치가 20 및 10 nm 부근으로 이동하였다. COACA는 KOHACA에 비해 마일드한 산화반응속도로 형성된 중기공의 크기가 작고, 좁은 중기공 크기분포를 나타내어 기공크기의 균일성이 높음을 확인하였다. 기공의 성장과 관련하여 최근 발표된 연구에¹⁵ 따르면, CA의 CO₂ 활성화에서 R/C 몰비가 200일 때는 5~10 nm 영역에서 중기공이 발달하였고, R/C 비율이 1000일 때는 20~100 nm 영역에서 중기공이 주로 성장한다고 보고하였다. 본 연구에서는 R/C의 비율이 500이었고, 5~30 nm 영역에서 기공이 성장한 것으로 보아 주로 중기공이 발달하고 약간의 미세기공의 발달하였을 알 수 있었다.

BJH 방법을 통해 중기공의 크기분포를 확인하였지만, 미세기공의 발달이 EDLC의 용량에 더 중요한 역할을 한다는 주장이 있으므로 ACA의 미세기공 크기분포를 확인하기 위해 MP plot을 적용하고 분석해서 Figure 3에 나타내었다. 활성화 전후의 CA는 모두 미세기공의 크기분포가 0.6~0.7 nm 부근에서 최대치를 보였고, COACA의 미세기공의 부피는 KOHACA에 비해 1/2 미만이다. 미세기공의 크기분포도에서도 COACA가 KOHACA에 비해 기공분포의 균질성이 높음을 알 수 있었다.

COACA와 KOHACA의 기공크기분포를 보다 정밀한 분석을 위하여 NLDFT plot을 진행하여 Figure 4에 나타내었다.

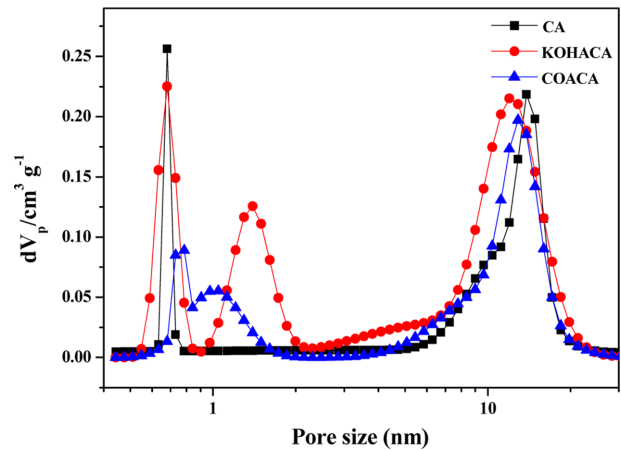


Figure 4. Pore size distribution from NLDFT methods based on a slit-pore model.

활성화 전 CA는 MP 방법에서와 같이 0.7 nm 부근에서 단일 분포를 보인 것에 반해, KOHACA와 COACA는 1 nm 전후의 미세기공 영역에서 2개의 높은 기공분포를 나타내었다. COACA는 KOHACA에 비해 총 미세기공의 부피는 작지만, 두 피크 사이의 간격이 좁아 MP 방법에서의 결과와 마찬가지로 미세기공 크기분포의 균질성이 높음을 확인하였다. 중기공 크기분포는 BJH 방법에서 얻은 결과에 비해 다소 낮은 10~15 nm 영역에서 최대치를 보였고, 활성화 후에는 기공크기분포가 작은 쪽으로 약간 이동하였다. COACA가 KOHACA에 비해 보다 좁은 중기공 크기분포를 나타내어 BJH 방법과 마찬가지로 기공크기의 균일성이 높음을 다시 확인할 수 있었다.

미세기공 영역을 자세히 살펴보면, COACA의 경우 0.8와 1.0 nm의 크기에서 2개의 높은 피크가 나타났고, KOHACA는 0.6와 1.5 nm의 크기에서 2개의 피크가 관찰되었다. KOHACA는 COACA에 비해 미세기공 영역에서 훨씬 더 많

은 세공부피를 가지지만, COACA의 기공분포가 KOHACA에 비해 1.0 nm 부근에서 더 발달한 기공분포를 가지는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 EDLC의 용량에 1.0 nm 이하의 미세기공이 EDLC의 용량구현에 중요한 역할을 할 수 있다는 최근 연구결과와²⁰ 연관지어 생각해 볼 수 있다. 이 연구 결과에 따르면 기공크기를 제어하여 측정된 탄소전극의 비용량은 1.0 nm 이하의 영역에서 기공크기가 작을수록 급격히 증가하여 0.7 nm 부근에서 최대값을 보이고, 0.7 nm 미만에서부터 빠르게 감소하였다.^{22,23} 1 nm 이하의 기공크기에서 양이온과 음이온들이 전기화학적 흡착이 되려면, 이온들 주변에 배열있는 용매분자들이 부분적 혹은 완전히 제거(desolvation)되어야 하며, 이 때 기공의 벽면과 이온 중심간의 거리(d)가 가까워지면서 식 (1)에 따라 단위면적당 용량(C)이 증가한다고 제안하였다.^{20,22,23}

$$C = \epsilon A/d \quad (1)$$

여기서, ϵ 는 전해액의 유전상수, A 는 전극의 표면적을 나타낸다. 따라서 COACA의 1.0 nm 부근에서 더 발달한 기공크기분포가 단위 면적당 EDLC 용량 증대에 기여하였을 것으로 추론되었다.

XRD 및 TEM 분석. CA와 ACA의 결정성을 관찰하기 위해 XRD 분석을 진행하여 Figure 5에 나타내었다. CA와 COACA는 25° 부근의 흑연 피크가 확인되었지만, KOHACA는 흑연 피크가 거의 사라졌다. 일반적으로 CO₂ 활성화과정의 메커니즘은 식 (2)~(3)과 같은 과정을 거친다고 알려져 있다.²⁴



CA의 특정 탄소원자들(C_s, free site)은 활성점으로 작용하여 기상의 CO₂ 분자로 산소원자를 주면서, CO₂는 CO로 환원되고 C(O) 사이트(occupied site)를 형성한다. 이와 같이 산소의 교환이 일어나는 산화-환원 반응은 상대적으로 빠른 속도로 진행하여 가역적인 반면, C(O) 사이트의 탄소가 고상에서 기상으로 변하는 과정은 느리게 진행된다. 결과적으로 느린 반응속도로 인해 마일드한 활성화 과정이 진행되며 미세기공이 주로 성장하게 된다. 반면, KOH 활성화과정에서는 KOH가 탄소 내부에 침투하여 강한 산화반응으로 인해 내부 결정구조가 무너지면서 흑연 피크가 사라지는 것으로 판단된다. 즉, KOHACA는 KOH의 강력한 활성화과정에 의해 본래의 CA가 지녔던 흑연 결정성이 거의 파괴되었지만, COACA는 CO₂의 마일드한 활성화과정으로 CA가 지녔던 흑연결정성이 대부분 유지되고 있었다. 이러한 COACA의 결정성은 전극으로 제조 시 상대적으로 높은 전기전도성을 보일 것으

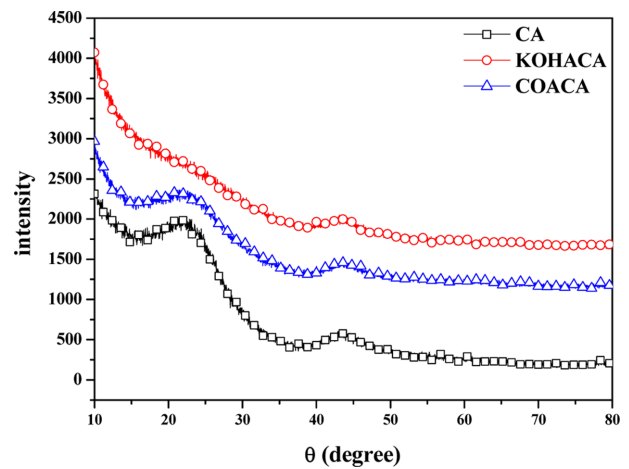


Figure 5. XRD analysis with KOH and CO₂ activation.

로 예상된다.

Figure 6의 TEM 및 SEM 관찰을 통해 CA, KOHACA 및 COACA의 내부 및 표면구조를 조사하였다. Figure 6의 (A)~(C) TEM 사진에서 ACA의 내부구조는 CA에 비해 KOHACA와 COACA 모두 기공의 형성으로 전자 빔이 투과되어 밝게 형성된 부분을 시각적으로 확인할 수 있었다. 이러한 기공의 발달은 KOHACA에서 더 두드러졌고, 기공의 형성에 의해 ACA의 비표면적이 CA에 비해 증가하였음을 예상할 수 있다. 또한 SEM을 통해서 활성화된 KOHACA와 COACA의 표면형상을 관찰할 수 있었다. Figure 6(D)에서 3차원의 입자형태로 형성된 CA를 관찰할 수 있고, 활성화 과정을 진행한 Figure 6의 (E)와 (F)는 CA에 비해서 표면형상이 변형된 것을 확인할 수 있다. CA이 가진 3차원 구조는 유지하지만, 표면에 기공의 발달로 입자크기는 다소 작아지고, 결정구조가 무너져 비정형의 입자들이 뭉친 모양을 보인다. 이러한 현상은 XRD 분석에서도 활성화를 통해 흑연 피크가 사라지는 현상을 통해 확인한 바 있다.

CV 및 충·방전 분석. EDLC 전극물질로의 전기화학적 특성의 평가를 위해 cyclic voltammetry(CV)를 이용하여 저속과 고속의 전류로 전기화학적 특성을 측정하여 Figure 7에 나타내었다. 10 mV/s의 저전류에서 CA, KOHACA 및 COACA는 이상적인 직사각형의 CV 그래프 개형을 보인다. 반면, 100 mV/s의 고전류에서 COACA는 직사각형을 유지하였지만, CA 및 KOHACA는 상대적으로 직사각형에서 벗어나 력 비공 모양의 형태를 보였다. 이론적으로 CV는 직사각형에 가까운 개형을 가질수록 우수한 전기화학적 특성을 나타낸다고 알려져 있다.²⁵ 따라서 scan rate가 고속일 때, COACA가 직사각형의 CV를 유지하였으므로 KOHACA 보다 고전류에서 전기화학적 특성이 더 우수한 것으로 판단된다. Table 2에 CA, KOHACA 및 COACA의 CV방법으로 scan rate에 따른 비용량을 나타내었다. Scan rate가 증가할수록 비용량이 감소

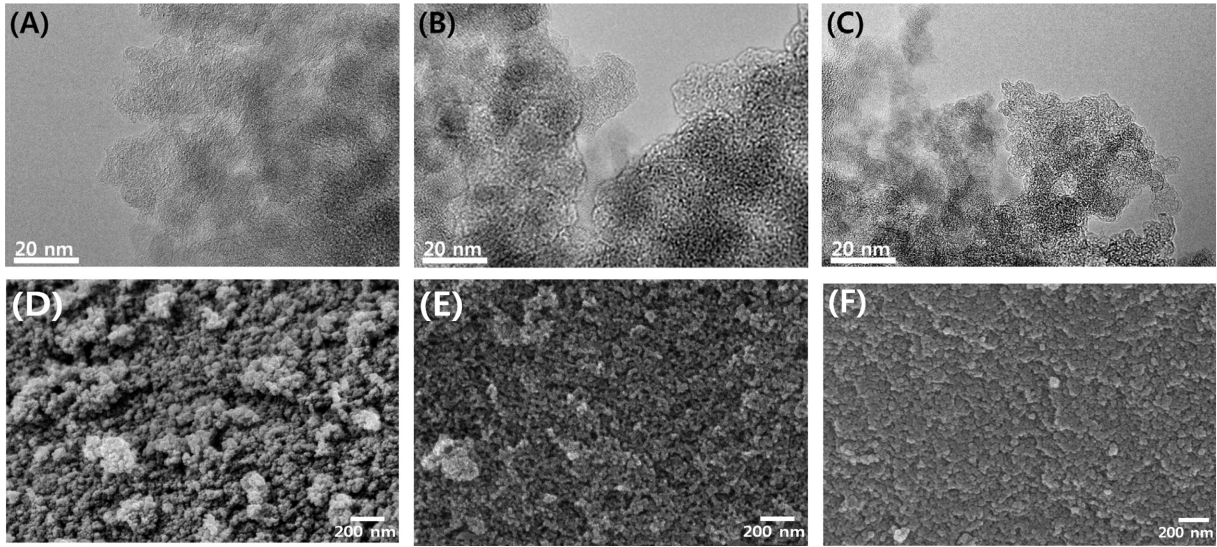


Figure 6. TEM images of (A) carbon aerogel; (B) KOH activated carbon aerogel; (C) CO₂ activated carbon aerogel; SEM images of (D) carbon aerogel, (E) KOH activated carbon aerogel; (F) CO₂ activated carbon aerogel.

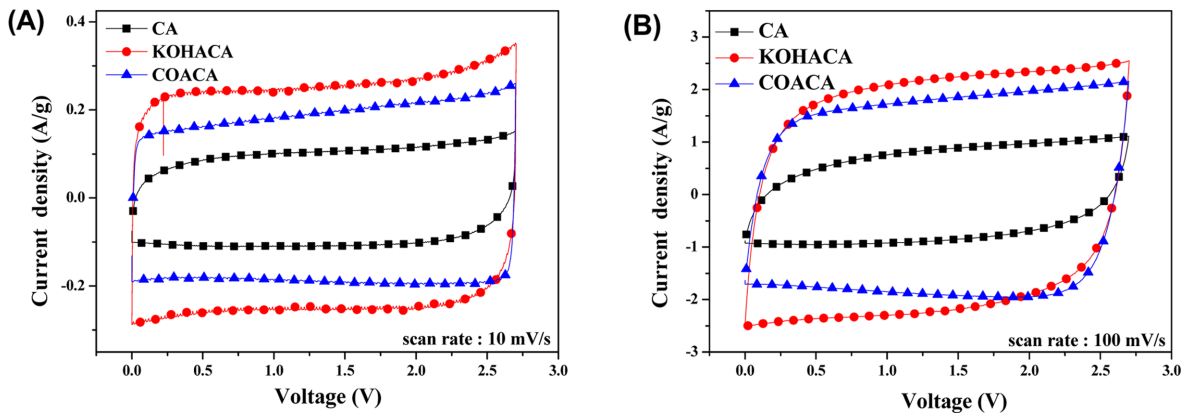


Figure 7. Cyclic voltammograms of activated carbon aerogels at scan rates of (A) 10 mV/s; (B) 100 mV/s.

Table 2. CV Capacitance of CA with KOH and CO₂ Activation

	Specific capacitance (F/g)					
	10	20	30	40	50	100
	(mV/s)					
CA	9.9	9.4	9.2	8.9	8.6	7.3
KOHACA	24.9	24.0	23.1	22.4	21.7	19.5
COACA	18.8	18.5	18.3	18.0	17.7	16.7

하는 경향을 보였고, 직사각형의 CV를 유지한 COACA는 감소폭이 완만한 반면(89% 유지), 높은 scan rate에서 력비공 형태로 CV가 변형된 CA와 KOHACA에서 용량의 감소폭이 컸다(각각 74 및 78% 유지). 10 mV/s에서 KOHACA의 비용

량은 CA의 2.5배 정도이며, COACA는 약 1.9배의 비용량 증가를 나타내어, COACA는 KOHACA 비용량의 76%를 구현하였다. 100 mV/s에서는 두 시료간의 차이가 감소하여 COACA는 KOHACA 비용량의 86%를 구현하였다. 이러한 경향은 Figure 8에 나타난 충·방전 실험을 통해서도 확인되었다. 1~7 A/g의 조건으로 전류를 증가시키면서 CA와 두 가지 ACA의 비용량 변화를 나타냈다. 저전류에서 고전류로 전류가 증가할 때, KOHACA의 비용량은 COACA에 비해 높지만 고전류로 갈수록 두 가지 ACA의 비용량의 차는 감소하는 경향을 보였다.

COACA의 비표면적이 KOHACA의 1/2 미만임에도, 비용량은 저전류에서 76%, 고전류에서는 86%를 구현한 것은 COACA의 textural property가 KOHACA에 비해 EDLC 전극재로 적합함을 의미한다. COACA는 KOHACA에 비해

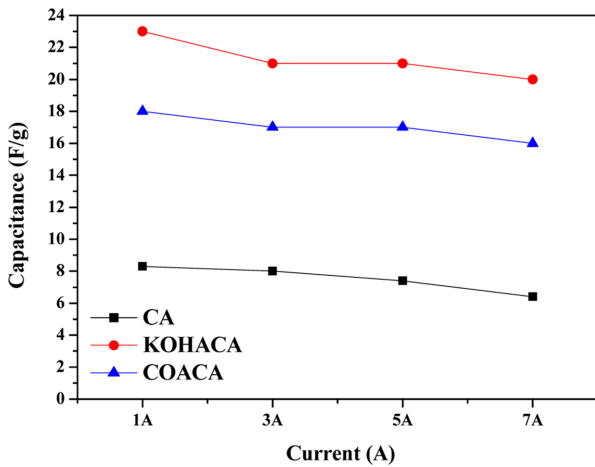


Figure 8. Charge/discharge capacitance of activated carbon aerogels as a function of current.

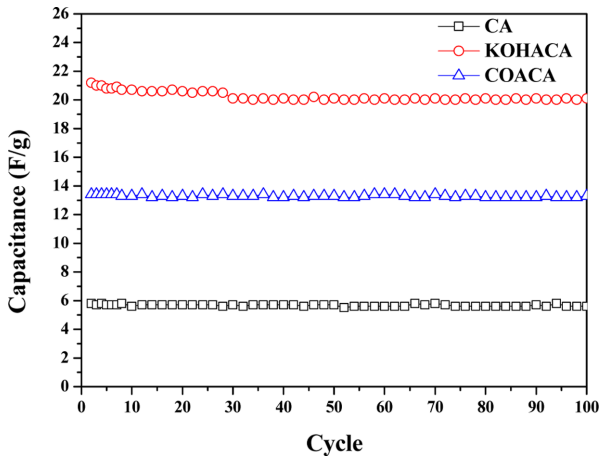


Figure 9. Cycle stabilities of activated carbon aerogels.

XRD 분석에서 흑연결정 피크를 상대적으로 잘 유지하여 높은 전기전도성으로 인한 고출력 특성 개선효과가 예상되고, NLDFT plot의 미세기공 영역에서 훨씬 더 적은 세공부피를 가지지만 1.0 nm 부근에서는 더 발달한 미세기공 크기분포를 나타내어 desolvated 이온들의 흡착효과에 의해 EDLC의 용량구현에 유리하였던 것으로 판단되었다.

안정성 테스트를 위해 CA, KOHACA 및 COACA 전극으로 코인 셀 형태로 제작하여 전류 밀도는 1 A/g을 유지하면서 100회 충·방전 실험을 진행하였다. Figure 9에 나타난 안정성 테스트에 의하면 Table 2에 나타난 CV 비용량에 비해 상대적으로 다소 낮은 비용량을 보이지만 세 가지 전극 모두 100 cycle 진행 후에도 비용량이 잘 유지되었다. KOHACA는 초기 cycle에 비해 미세한 용량 감소를 보인 반면, COACA는 충·방전의 100 cycle 이 후에도 상대적으로 비용량을 그대로 유지하고 있어 COACA가 KOHACA에 비해 낮은 비용량을 보이지만 안전성에서는 더 우수함을 확인할 수 있었다.

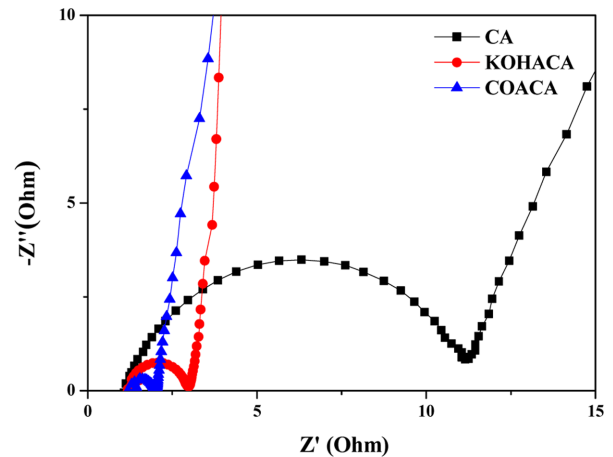


Figure 10. Nyquist plot of carbon aerogels with KOH and CO₂ activation.

전기저항 분석. Figure 10에 EIS의 Nyquist plot을 이용해 전극물질의 임피던스를 확인하였다. Nyquist plot은 전해질 벌크 용액의 저항을 의미하는 solution resistance(R_s), 전극 활물질 입자내부 및 입자간 그리고 활물질과 콜렉터 사이의 전기전도성을 포함하는 전자적인 저항과 전해질의 전도성 및 활물질의 기공 구조에 따른 전극 기공 내부에서의 이온적 저항을 포함하는 internal contact resistance(R_{ct}), 그리고 셀의 내부저항을 의미하는 R_{int} 로 구성되어 있다.^{18,26} R_s 와 R_{ct} 는 Nyquist plot의 반원의 시작 및 끝점에 의해 구해지고, R_{int} 는 반원을 지나 선형으로 올라가는 부분의 접선과 X축과의 교차점으로 얻어진다. 반원의 끝점으로 표현되는 R_{ct} 는 전극의 기공 안에서의 전해액의 이온 이동성과 전극의 기공구조에 영향을 받으며, 전극 물질의 고유한 전자 전도성, 전기화학적 계면에서의 저항에도 영향을 받는다. CA, KOHACA, COACA 순서로 반원의 크기가 작아지고, R_{ct} 값이 더 작은 COACA는 KOHACA에 비해 적합한 세공크기분포를 가져 전해질 이온들의 이동이 더 용이하였을 것으로 예상된다. Figure 4에 보인 것처럼 COACA는 KOHACA에 비해 1 nm 부근에서 더 발달한 세공구조로 이온들의 이동이 더 수월해져 R_{ct} 값이 보다 낮게 얻어진 것으로 추론된다.

Table 3에 four-point-probe 방법으로 나타낸 전극물질의 비저항 값을 비교해보면, COACA는 KOHACA의 약 65% 정

Table 3. Specific Resistivity of Carbon Aerogels Measured by Four Point Probe

Sample	Resistivity (Ω -cm)
CA	14.7±1.5
KOHACA	7.84±0.9
COACA	5.12±0.6

도의 저항이 관찰되었다. 활성화 과정에서 KOHACA가 상대적으로 COACA에 비해 결정성을 더 잃으면서 비저항이 높아졌다고 판단되었다. 결과적으로 결정성을 상대적으로 덜 잃은 COACA는 KOHACA보다 높은 전기전도도를 얻게 되고, 1 nm 부근에서 잘 성장된 미세기공분포로 인해 높은 단위면적당 비용량을 얻은 것으로 판단되었다. 한편, XRD 분석에서 25° 부근의 흑연 피크가 확인되어 결정성을 가졌던 CA의 비저항이 가장 높게 얻어진 것은 CA의 구조적인 특성으로 설명할 수 있다. CA는 구형의 탄소입자들이 연결된 3차원 네트워크(Figure 6(D))인 단일구조체(monolithic form)를 이루고 있다. 이러한 CA의 구조적 특징으로 인해 입자들 사이에 많은 중기공을 형성하고, 가장 높은 중기공 비율로 인해 CA 전극의 비저항이 높게 얻어진 것으로 추론된다. 활성화 과정을 거치면서 CA의 입자들간 네트워크 구조가 파괴되어(Figure 6(E), (F)) 입자간의 접촉이 용이해져 비저항이 감소한 것으로 판단된다.

CO₂ 활성화온도 변화에 따른 기공특성. COACA의 EDLC 전극으로의 활용 가능성을 확인할 수 있었다. COACA의 전기화학적 성능을 향상시키기 위해서 활성화온도를 변화시켜 보았다. 활성화온도를 850에서 1000 °C까지 증가시켰을 때의

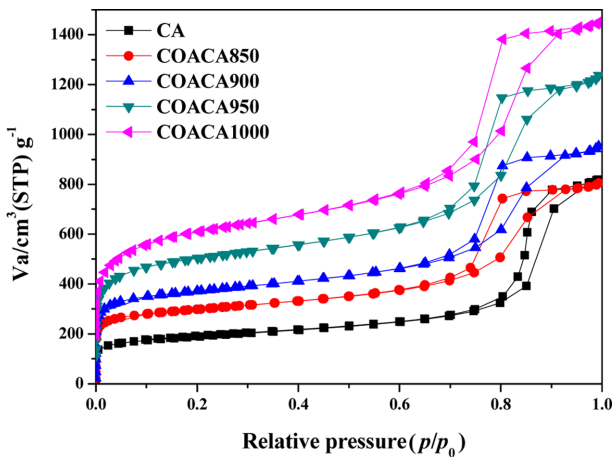


Figure 11. N₂ adsorption isotherms of CO₂ activated carbon aerogels as a function of activation temperature.

질소 흡·탈착 실험을 수행하여 Figure 11에 나타내었다. CO₂ 활성화에 의해 미세기공이 증가하면서 낮은 상대압에서 흡·탈착 곡선의 상향 이동이 관찰되었다. 활성화온도가 증가하면서는 미세기공과 중기공의 성장이 동시에 일어났고, 낮은 상대압과 높은 상대압에서 흡·탈착 곡선이 함께 증가했다. 이러한 경향은 Table 4에 나타낸 표면적, 미세기공과 중기공 부피 자료로도 확인할 수 있다. CA에서 COACA850로 변할 때는 주로 미세기공의 형성으로 미세기공 부피는 약 2배로 증가되고, 중기공 부피는 감소하며 비표면적이 크게 증가하였다. 하지만, 활성화온도가 850에서 1000 °C까지 변하는 동안 미세기공과 중기공의 부피가 동시에 증가하면서 비표면적이 계속 증가하였다. 이러한 변화 과정에서 미세기공과 중기공의 부피 비가 약 30%로 일정 수준을 유지하였다. 초기 활성화 온도에서는 미세기공의 성장이 우선적으로 일어나지만, 높은 활성화 온도에서는 미세기공의 성장속도가 비례하여 증가하나, 그 중의 일부는 중기공으로 기공크기가 확대되어 전체적으로 중기공과 미세기공이 비슷한 비율로 증가하며 비표면적이 증가한 것으로 판단된다. 평균세공크기는 미세기공이 주로 성장한 COACA850에서 1/2 수준으로 급격히 감소한 후, 850에서 1000 °C까지 변하는 동안 거의 일정 수준을 유지하며 약간 감소하는 경향을 보였다.

Table 4에서 비용량은 활성화온도가 증가하면서 증가하였지만, 비표면적의 증가에 비해서는 증가 폭이 완만하였다. COACA1000의 비표면적은 2240 m²/g을 나타내어 KOHACA의 72% 수준이며, COACA1000의 비용량은 23.4 F/g으로 KOHACA의 94% 수준이었다. 예상한 바와 같이 활성화수율은 활성화온도가 증가하면서 크게 감소하였다.

Figure 12에 CA를 CO₂ 활성화하여 활성화 온도를 변화시킨 후 CV를 이용하여 저속과 고속의 전류로 전기화학적 특성을 나타내었다. 10 mV/s의 저전류에서는 활성화온도가 증가하면서 CV curve의 크기가 커지고 모든 활성화 온도에서 이상적인 직사각형 CV 그래프 개형을 유지하고 있다. 하지만, 100 mV/s의 고전류에서는 활성화온도가 증가하면서 CV curve의 크기가 커지는 모습이 저전류와 동일하지만, CA 및 COACA850은 상대적으로 직사각형 형태에서 벗어난 력비공 모양의 형태를 나타내고, 활성화온도가 900 °C 이상인

Table 4. Textural Properties of CO₂ Activated Carbon Aerogels with Different Activation Temperatures

Sample	S _{BET} ^a	d _{ave} ^b	V _{micro} ^c	V _{meso} ^d	V _{total} ^e	F/g ^f	μF/cm ²	Yield
CA	644	8.74	0.13	1.25	1.40	9.9	1.53	-
COACA850	1101	4.49	0.27	0.92	1.24	17.5	1.58	76
COACA900	1349	4.34	0.34	1.06	1.46	18.8	1.39	62
COACA950	1821	4.17	0.42	1.36	1.90	22.2	1.22	58
COACA1000	2242	3.98	0.44	1.60	2.24	23.4	1.04	34

^aSpecific surface area determined from the BET method (m²/g). ^bAverage pore diameter (nm). ^cMicropore volume (cm³/g). ^dMesopore volume (cm³/g). ^eTotal pore volume (cm³/g). ^fSpecific capacitance by cyclic voltammogram (F/g).

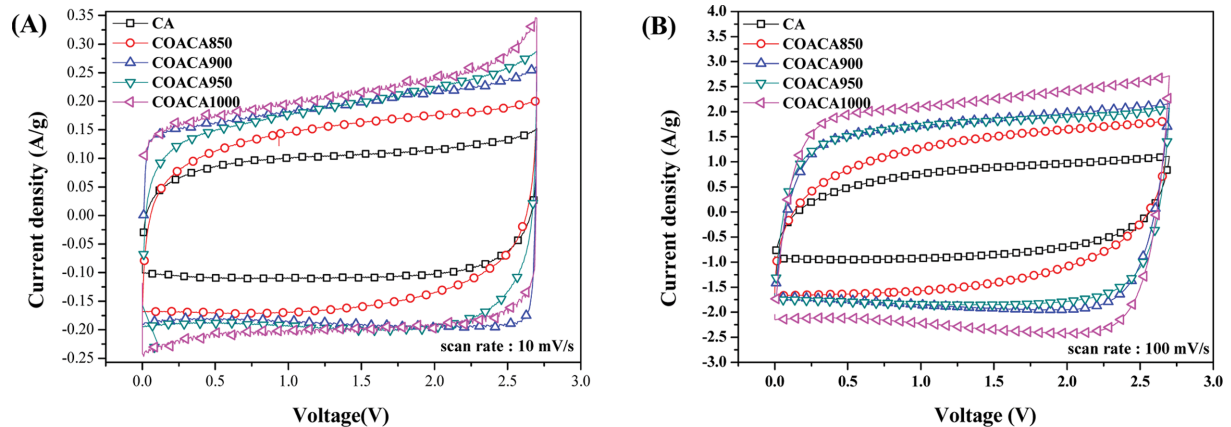


Figure 12. Cyclic voltammograms of CO₂ activated carbon aerogels with different activation temperatures at scan rate (A) 10 mV/s; (B) 100 mV/s.

COACA900, COACA950 및 COACA1000에서는 상대적으로 직사각형 형태를 유지하고 있다. CO₂ 활성화 온도 900 °C 이상에서 활성화된 CA가 충분한 기공부피와 균형잡힌 미세 기공과 중기공의 비율을 가져 수계에 비해 점도가 상대적으로 큰 유기계 전해질을 사용하는 EDLC 전극물질에 적합한 것으로 판단된다. 비용량은 비표면적과 미세기공 및 중기공 부피가 가장 큰 COACA1000에서 최대치를 보이지만, 활성화수율이 많이 낮으므로(34%) 수율 및 단위면적당 용량을 고려하여 최적의 활성화온도는 950 °C로 결정하였다.

결론

본 연구에서는 KOH와 CO₂로 활성화한 ACA의 기공특성을 비교하고, EDLC의 전극으로 적용하여 전기화학적 특성에 대해 고찰하였다. COACA는 CA에 비해 2배 정도의 비표면적이 보였고, KOHACA의 1/2 수준의 비표면적을 나타냈지만, EDLC 전극 비용량은 KOHACA의 80% 전후를 보였고 고전류에서의 출력특성이 우수하였다. COACA는 KOHACA에 비해 1 nm 근처의 미세기공이 상대적으로 더 많이 발달하였고, 적절한 기공크기분포와 CO₂의 마일드한 활성화과정으로 CA가 지녔던 흑연결정성이 대부분 유지됨으로 인해 상대적으로 높은 전기전도성으로 단위면적당 EDLC 비용량 증대 및 고전류에서 출력특성 향상에 기여하였을 것으로 판단되었다.

COACA의 활성화온도를 850에서 1000 °C까지 변화시켰을 때, 850 °C에서 주로 미세기공의 형성으로 미세기공 부피는 약 2배로 증가되고 중기공 부피는 감소하며 비표면적이 크게 증가하였다. 더 높은 온도에서는 미세기공과 중기공의 부피가 동시에 증가하면서 비표면적이 계속 증가하였고, 미세기공과 중기공의 부피 비가 약 30%로 일정 수준을 유지하였다. 비용량은 비표면적과 미세기공 및 중기공 부피가 가장 큰

COACA1000에서 최대치를 보이지만, 활성화수율이 많이 낮으므로(34%) 수율 및 단위면적당 용량을 고려하여 최적의 활성화온도는 950 °C로 결정하였다.

감사의 글: 본 연구는 중소기업청에서 지원하는 World-Class 300 프로젝트 과제 수행의 기술 결과입니다. 과제명: 6V/24V급 고전압 슈퍼커패시터 모듈 개발.

참고 문헌

1. D. Qu, H. Shi, *J. Power Sources*, **74**, 99 (1998).
2. E. Frackowiak, Q. Abbas, and F. Beguin, *J. Energy Chem.*, **22**, 226 (2013).
3. H. Nishihara and T. Kyotani, *Adver. Mater.*, **24**, 4473 (2012).
4. G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 797 (2012).
5. L. L. Zhang and X. S. Zhao, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2520 (2009).
6. M. Noked, A. Soffer, and D. Aurbach, *J. Solid State Electrochem.*, **15**, 1563 (2011).
7. S. W. Hwang and S. H. Hyun, *J. Non-Crystal Solids*, **347**, 238 (2004).
8. E. Frackowiak and F. Beguin, *Carbon*, **39**, 937 (2001).
9. S. H. Kwon, E. J. Lee, B. S. Kim, S. G. Kim, B. J. Lee, M. S. Kim, and J. C. Jung, *Curr. Appl. Phys.*, **14**, 603 (2014).
10. N. Liu, J. Shen, and D. Liu, *Microp. Mesop. Mater.*, **167**, 176 (2013).
11. S. J. Park and B. J. Kim, *Carbon Sci.*, **6**, 257 (2005).
12. H. Teng and S. C. Wang, *Carbon*, **38**, 817 (2000).
13. J. Wang and S. Kaskel, *J. Mater. Chem.*, **22**, 23710 (2012).
14. F. Reinsoso, M. M. Sabio, and M. T. Gonzalez, *Carbon*, **33**, 15 (1995).
15. K. Xia, X. Tian, S. Fei, and K. You, *Inter. J. Hydro. Energy*, **39**, 11047 (2014).
16. E. J. Lee, Y. J. Lee, J. K. Kim, U. G. Hong, J. H. Yi, J. R. Yoon,

- and I. K. Song, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **15**, 8917 (2015).
17. T. Tsuchiya, T. Mori, S. Iwamura, I. Ogino, and S. R. Mukai, *Carbon*, **76**, 240 (2014).
18. E. J. Lee, S. H. Kwon, P. R. Choi, J. C. Jung, and M. S. Kim, *Carbon Lett.*, **16**, 78 (2015).
19. A. B. Fuertes, F. Pico, and J. M. Rojo, *J. Power Source*, **133**, 329 (2004).
20. J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P. L. Taberna, *Science*, **313**, 1760 (2006).
21. S. H. Kwon, E. J. Lee, B. S. Kim, S. G. Kim, B. J. Lee, M. S. Kim, and J. C. Jung, *Korean J. Chem. Eng.*, **32**, 248 (2015).
22. C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P. L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2730 (2008).
23. J. Chmiola, C. Largeot, P. L. Taberna, P. Simon, and Y. Gogotsi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 3392 (2008).
24. S. Ergun, *J. Phys. Chem.*, **60**, 480 (1956).
25. C. Du, J. Yeh, and N. Pan, *Nanotechnol.*, **16**, 350 (2005).
26. J. S. Chen, J. P. Diard, R. Durand, and C. Montella, *J. Electroanal. Chem.*, **406**, 1 (1996).