활성탄 전기이중층 Supercapacitor의 전기화학적 특성

이철태, 김현중, 김홍철
단국대학교 공과대학 화학공학과

The Electrochemical Characteristics of Electric Double Layer Supercapacitor with Activated Carbon

C. T. Lee, H. J. Kim, H. C. Kim
Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ.

Abstract

전기이중층 supercapacitor의 분극성 전극물질로서 시제품활성탄과 petroleum cokes를 이용하여 제조된 활성탄를 대상으로 다양한 전해질에서 이들에 대한 전기화학적 특성과 충/방전 특성이 조사되었다. 이러한 특성조사로부터 활성탄의 특성 즉 surface area, pore volume, pore diameter등이 supercapacitor의 충/방특성에 미치는 영향들이 조사되었다. 또한 활성탄의 물리적특성과 전해질이온종과의 상관성을 조사하므로써 전해질이 supercapacitor의 충/방전특성에 미치는 영향이 조사되었다. 이러한 연구로부터 활성탄을 supercapacitor용 분극성전극으로 적용한 경우 supercapacitor의 메카니즘적인 고찰이 이루어졌다.

1. 서론 (Introduction)

오늘날 과학문명의 발달은 전자제품과 자동차의 이용을 가속화하였고 사회생활의 필수적인 문명이기가 되었다. 그러나 이것들은 폐기물의 증가, 공해유발등 환경적인 측면에서 큰 피해를 주고 있어 이에 대한 방안으로 무공해, 고용량 긴수명을 가질 수 있는 대체에너지 활용기술이 요구되고 있다. 뿐만 아니라 전자기기들을 다양하고 편리하게 제어할 수 있는 메모리수요가 급격히 증가하고 있는 추세이다. 그러나 이러한 기기들은 예기치 못한 정전

이나 전압변화에 따른 메모리손실이나 시스템오류를 발생할 수 있어 메모리 백업용 전원에 대한 요구 또한 증대되고 있다.

이러한 요구들을 만족시키기 위한 방법은 여러 가지로 다양하게 제안될 수 있으며 가장 합리적인 한 가지 방법이 최근 관심이 고조된 전기이중층 supercapacitor라고 할 수 있다. 전기이중층 supercapacitor는 비에너지밀도가 5~15Wh/kg으로서 2차전지(Ni/Cd 35Wh/kg 또는 Ni/MH 60Wh/kg)와 비교하였을 때 낮으나, 가역적이며, 충전속도 및 방전속도가 빠르고, 수명이 길다는 장점을 지니고 있어 2차전지보다 memory back-up용 뿐만아니라 기타 에너지원으로서 적합하다고 할 수 있다. 이러한 전기이중층 supercapacitor에 가장 핵심이 되는 것은 분극성전극 물질로서 무엇보다도 비표면적이 높아야 하고, 전극에서 최소의 전압강하분포를 이루도록 전기전도도성이 크고, 일정전위하에서 산화 또는 환원반응이 발생하지 않는 즉, 전기화학적으로 안정하여야 하며 실용화를 위해서는 가격이 저렴해야 한다. 이러한 전기이중층 supercapacitor의 분극성전극의 활물질로 사용되고 있는 것을 크게 분류하면 carbon, doped conducting polymer, mixed metal oxide로 구분되어질 수 있다. 이들중 본 연구에서 사용하고자하는 carbon재료는 물리적, 화학적, 전기화학적으로 많이 사용되고 있는 재료이다. 많은 전기화학분야에서 사용되고 있는 이유는 좋은 전기적 및 열적 conductivity, 낮은 density, 큰 corrosion resistance, 낮은 thermal expansion, 높은 purity를 지니고 있기 때문이다. 또한 powder, fiber, porous sheet등 다양한 구조변화가 가능하고 electrochemical cell component를 제조하기에 적당하고, 무엇보다도 가격이 저렴하다는 장점을 지니고 있기 때문이다.

따라서 본 연구에서는 고용량을 갖는 활성탄 전기이중층 supercapacitor의 실용화 개발을 위해 우선적으로 시제품활성탄 및 활성탄소섬유의 구조와 그들의 전기이중층 supercapacitor와의 상관성을 조사하고, 나아가 활성탄 전기이중층 supercapacitor의 전극활물질에 적용을 위한 분말활성탄을 제조하여 이의 물질특성 및 전기화학적 특성조사를 통해 전극활물질인 활성탄소 생산공정을 개발하고자 하였으며 또한 시제품특성과의 통합된 비교를 통하여 전기이중층 supercapacitor의 전극활물질로 사용된 활성탄의 특성 중 supercapacitor의 capacitance에 영향을 미칠 것으로 판단되는 특성인 surface area, pore volume, pore diameter와의 상관성을 확인하고, 각각의 전해질로 사용된 이온들의 영향을 비교함으로서 다양한 물성을 갖는 활성탄을 분극성 전극으로 사용한 전기이중층 supercapacitor의 전기화학적 특성을 조사하고자 하였다.

2. 이론적 고찰 (theory)

전기이중층 supercapacitor는 한마디로 전기이중층을 이용한 전기화학적 저장장치(electrochemical energy storage device)로서 모든 계면에서는 하전된 입자의 배열과 배향된 dipole이 존재한다. 이 배열이 바로 electric double layer이며 이때의 전기이중층은 capacitor의 기능을 갖는다. 이러한 전기이중층 supercapacitor의 큰 capacitance는 바로 두 개의 상사이의 전기장에 의해 계면에 저장된 전하로부터 발생한다. 활성탄 전기이중층 capacitor에서는 한 개의 상은 활성탄이며 또다른 한 개의 상은 황산용액등 이온전도성 전해질이다.

전기이중층 capacitor의 작동원리는 전기이중층 model중 가장 간단한 Helmholtz모델로서 쉽게 이해될 수 있다. Helmholtz모델에 따르면 계면에 양전하 및 음전하를 띈 입자가 나란히 대칭되게 배열될 수 있다. 그 결과 이것이 하나의 간단한 paralled plate를 구성하는 capacitor에 해당하며 Fig. 1과 같다.

일반적으로 단위면적당 charge η와 double layer potential ψ와의 관계는

$$\eta = \frac{d}{4\pi\delta}\ \psi \qquad \text{----------①}$$

여기서 d : interface media dielectric constant

δ : mean distance between solid (분극된 전극) (a few Å)

그리고 단지 electric double layer 영역에서는 Fig. 1에 나타낸 바와 같은 potential gradient가 존재한다. Fig. 1에서 하전되기전 potential이 ψ_0라면 단위면적당 charge는

$$\eta_o = \frac{d}{4\pi\delta}\ \psi_o \qquad \text{----------②}$$

만약 외부전기장이 적용되어 그 결과로 약간의 charge가 계면에 축전된다면 ψ_0는 ψ_1이 되고 따라서 양단에 발생되는 하전상태의 charge는

$$\eta_1 = \frac{d}{4\pi\delta}\ (2\psi_1 - \psi_o) \qquad \text{----------③}$$

②식과 ③식을 결합하면 $\psi_0 \gg \psi_1$에서

$$\eta_1 = 2\eta_0 \left(\frac{\psi_1}{\psi_0}\right) \text{----------④}$$

④식으로부터 η_1에 해당하는 charge가 외부전기장을 하전시켜줌으로써 축적되어진다.

전기이중층 capacitor의 양극과 음극에 전위차를 걸어주면 고체전극은 일정량의 charge density를 갖고 전기적 중성을 유지하기 위하여 전해액에 있는 각각의 반대전하 이온들이 분극성 전극표면에 흡착 또는 전기이중층에 분포되어 이온밀도를 갖는다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 전기이중층에서의 전위차는 거리에 선형적으로 또는 지수함수적으로 감소하고 전해질과 분리막이 갖는 저항만큼 전압강하(iR drop)가 생긴다.

3. 실험방법 (Experimental Procedure)

3.1. 시제품활성탄의 특성실험

본 연구에서 supercapacitor의 분극성 전극으로 사용된 재료는 활성탄소 분말(activated carbon poeder) 6가지 시료와 활성탄소섬유(activated carbon fiber) 4가지 시료를 대상으로 하여 충/방전특성 및 여러 가지 변수들의 영향이 조사되었다.

충/방전 실험은 충전은 0.8V의 정전압으로 5분동안 이루어졌으며 방전은 0.1mA의 정전류로 10분, 종지전압 0.1V에서 이루어졌다. 이때의 전압변화와 시간의 변화로써 supercapacitor의 capacitance변화를 조사하였다. 전극시스템에서 current collector로는 Ni mesh를 이용하였다. 또한 활성탄의 특성과 전해질의 상관성을 조사하기 위해 위에서 선정된 활성탄의 물리적 특성의 분포에 따라 본 연구에서는 10가지의 수용성전해질을 선택하여 이들의 충/방전특성을 조사함으로써 활성탄의 특성과 전해질과의 상관성을 조사하고자하였다.

3.2. 분말활성탄의 제조 및 특성 실험

본 연구에서는 분말활성탄을 제조하기 위해 원료로서 국내 모정유회사의 petroleum cokes를 이용하였으며 활성탄제조방법은 활성탄의 BET surface area를 높이기 위해 KOH를 이용한 약품활성화법을 이용하였다. Petroleum cokes를 일정크기로 분쇄후 KOH를 사용하여 혼합하고 비활성(Ar gas)분위기하에

서 활성화온도 700~900℃, 활성화시간 0.5~2hr동안 활성화시킨 후 반응물을 꺼내어 충분히 수세하면 알카리분은 용출되고 활성탄이 얻어진다. 수세후 vacuum dry ovev에서 48시간 건조후 supercapacitor용 전극재료로서 사용하였다.

이렇게 다양한 surface area를 지닌 제조된 분말활성탄를 이용한 전극을 제조하여 충/방전 특성이 조사되었다. 또한 제조된 활성탄의 경우도 10가지 수용성전해질에서의 충/방전거동을 조사하였고 또한 다양한 전해질 염으로 조합된 전해질을 제조하여 이들의 영향을 조사하였다. 이러한 특성조사와 앞서의 시제품활성탄의 특성조사를 통하여 여러 가지 활성탄의 특성 즉 surface area, pore diameter, pore volume들이 supercapcitor의 특성에 미치는 영향들이 조사되었고 또한 이러한 다양한 활성탄의 특성과 여러 가지 전해질과의 종합적인 상관성이 조사되었다.

4. 결과 및 고찰 (Results and Discussion)

4.1. 시제품활성탄의 충/방전 거동

Fig. 2는 선정된 시료중 surface area가 1363m^2/g인 YP-17를 대상으로 0.8V의 정전압하에서의 전류변화와 1mA의 정전류하에서의 전압변화를 5cycle동안 전해질 1M-KOH에서의 충/방전 거동을 나타낸 것이다. 그림에 나타낸 바와 같이 충전완료되는 시간이 약 120초로서 매우 빠른 충전속도를 보이고 있고 방전의 경우도 전압의 변화가 매우 선형적으로 나타나고 있고 cycle 진행에 따른 안정된 충/방전 거동을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

4.2. 시제품활성탄의 비정전용량특성

Fig. 3은 선정된 시료중 YP-17, SPD20, SPD30을 대상으로 1mA의 정전류방전에서의 다양한 hydroxide계 수용성전해질 하에서 cycle수에 따른 방전용량을 나타낸 것이다. 그림에 나타나 바와 같이 surface area가 2092m^2/g인 SPD20인 surface area가 각각 1363m^2/g, 2474m^2/g인 YP-17과 SPD30보다 나은 비정전용량을 보이고 있다. 따라서 이것은 surface area가 크다고 방전용량도 따라서 커지지 않음을 보이는 것으로 pore volume과 pore diameter의 연관성을 단적으로 보이고 있는 것이다. 또한 SPD20에서 전해질에 의한 방전용량을 비교해 볼 때 전해질 LiOH, NaOH, KOH 각각의 경우의 용량이 90F/g, 120F/g, 100F/g으로서 NaOH가 가장 좋은 방전용량을 나타내고 있고 YP-17과 SPD30의 경우에서도 NaOH가 나은 결과를 보이고 있다. 이러한 결과를 볼 때 surface area가 큰 것이 capacitance가크다는 보장을 하지 못함을 알 수

있고 분극성전극의 특성과 전해질과의 선택적인 관계가 있는 것으로 사료된다.

4.3. 제조된 분말활성탄의 충/방전 거동

Fig. 4는 원료인 petroleum cokes를 이용하여 활성화온도 800℃, 반응시간 1시간에서 제조된 분말활성탄을 대상으로 0.8V의 정전압 충전, 1mA의 정전류 방전을 한 경우 수용성전해질 1M-KOH에서의 충/방전거동을 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 빠른 충/방전거동을 보이고 있음을 알 수 있고 제조된 활성탄의 경우도 앞서의 시제품활성탄에서 보였던 안정된 충/방전 특성을 나타내고 있을을 알 수 있다.

4.4. 제조된 활성탄의 비정전용량

Fig. 5는 활성화시간 800℃, 반응시간 1~3시간에서 제조된 분말활성탄을 대상으로 수용성전해질 1M-LiOH, 1M-NaOH, 1M-KOH에서 5cycle동안 cycle수에 따른 비정전용량을 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 800℃, 2시간에서 제조된 분발활성탄의 다른 조건에서 제조된 경우보다 나은 방전용량을 나타내고 있고 이때의 비정전용량은 60~70F/g의 capacitance를 나타내었다.

Fig.6은 활성화시간 800℃, 반응시간 1~3시간에서 제조된 분말활성탄과 시제품활성탄 SPD20을 대상으로 1M의 KOH, LiOH, NaOH를 이용한 조합전해질에서의 방전용량 변화를 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 800℃, 2시간에서 제조된 분말활성탄의 경우 방전용량이 100F/g이상으로서 앞서의 단일전해질에서 보다 향상된 것을 보이고 있고 시제품활성탄과 비교해볼 때도 큰 차이를 보이지 않고 있음을 알 수 있다. 이러한 경향을 나타내는 것은 분극성전극 활물질로 사용된 활성탄의 pore내부로 다양한 크기의 이온들이 들어갈 수 있는 데서 오는 결과인 것으로 사료된다.

4.5. 방전용량과 surface area와의 관계

Fig. 7은 방전용량과 surface area와의 관계를 시제품활성탄과 제조된 활성탄을 종합해서 조사한 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 surface area가 2100m^2/g에 이를때 까지는 전반적으로 방전용량이 증가하다가 2100m^2/g이상에서는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 전해질의 종류에 관계없이 나타나고 있으며 특히 hydroxide계통의 전해질에서 더욱 더 그러한 경향성이 크게 나타나고 있다. 그리고 그림에 나타난 바와 같이 surface area가 크다고 좋은 방전용량을 나타내는 것은 아님을 나타내고 있음을 확인할 수 있다.

5. 결론 (Conclusion)

다양한 시제품활성탄과 제조된 분말활성탄을 supercapacitor용 전극으로 사용한 경우에 대한 연구결과는 다음과 같다.

1. 시제품분말활성탄의 비표면적이 supercapacitor의 충/방전 거동에 미치는 영향을 조사한 결과 2092m^2/g으로 BET표면적이 비교적 SPD-20의 충/방전 특성이 우수한 것으로 나타났다.
2. supercapacitor의 수용성전해질로서 10가지 전해질을 사용하여 활성탄의 종류와 전해질이온종과의 관계에 따른 충/방전 거동을 조사한 결과 시제품활성탄 SPD20에서 수용성전해질 NaCl, KCl과 NaOH, KOH가 비교적 우수한 방전용량을 나타내었고 이때의 방전용량은 180F/g에 가까이에 이르렀다.
3. potroleum cokes를 이용하여 제조한 분말활성탄의 BET surface area는 1600~1900m^2/g이고 pore diameter는 27Å정도의 크기를 나타내어 분극성 전극으로서의 사용가능성을 나타내었다.
4. 제조된 활성탄을 10가지의 수용전해질에서의 충/방전 거동을 조사한 결과 앞서의 시제품활성탄의 경우와 같이 NaCl, KCl과 NaOH, KOH가 비교적 우수한 결과를 보였고 이때의 방정용량은 60~70F/g을 나타내었다.
5. 조합된 수용성전해질을 이용한 경우에서는 제조된 활성탄의 경우 단일 전해질을 이용한 경우보다 크게 향상된 방전용량을 나타내었고 이때의 방전용량은 120F/g을 나타내었다.
6. 이상의 연구로부터 제조된 활성탄의 supercapacitor용 분극성전극으로서의 사용가능성을 충분히 확인할 수 있었으며 방전용량의 향상 즉 에너지밀도의 향상을 위해 계속적인 연구진행이 이루어지고 있다.

참고문헌 (References)

1. B. M. Barnett, Electrochemical Capacitor Considerations in Proc. 4th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Florida, December 12-14(1994).
2. S. T. Mayer, R. W. Pekala and J. L. Kaschmitter, J. electrochem. Soc., 140, 446(1993).
3. R. H. Baughman, Markromol. Chem., Macromol. Symp. 51, 193(1991).

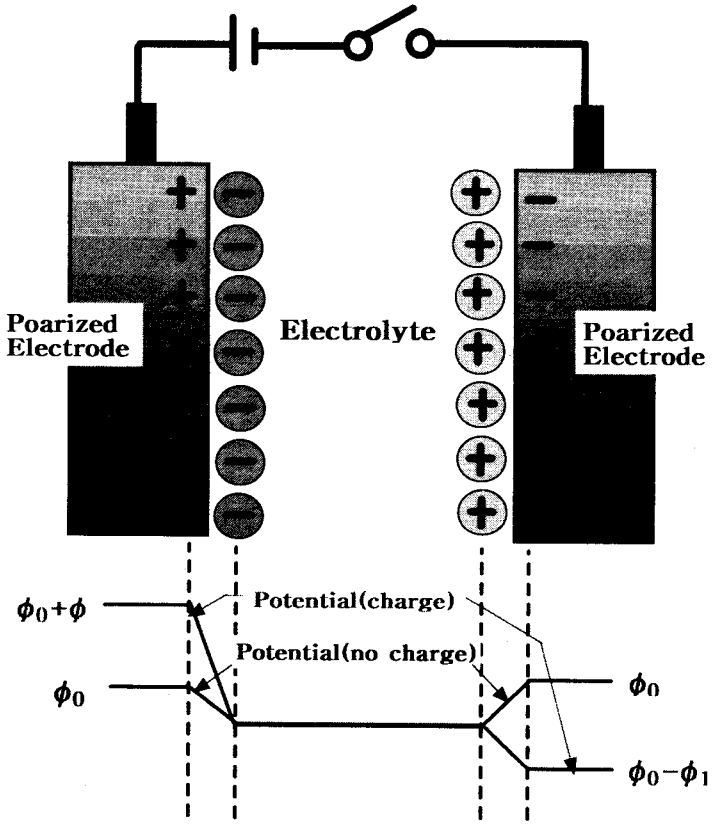

Fig. 1. Electric double layer capacitor principle.

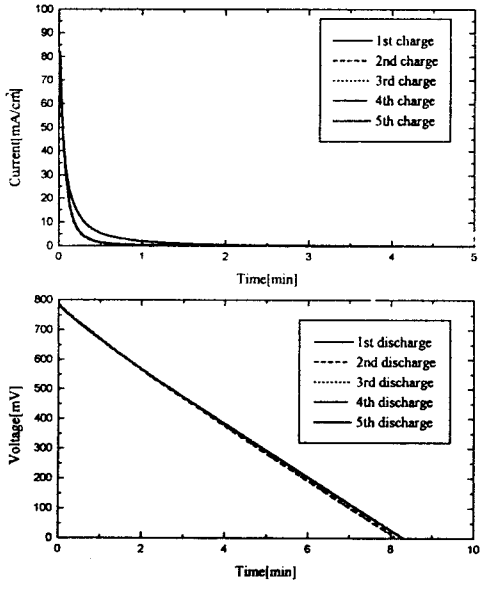

Fig. 2. Charge/discharge characteristics of YP-17 in 1M-KOH electrolyte.

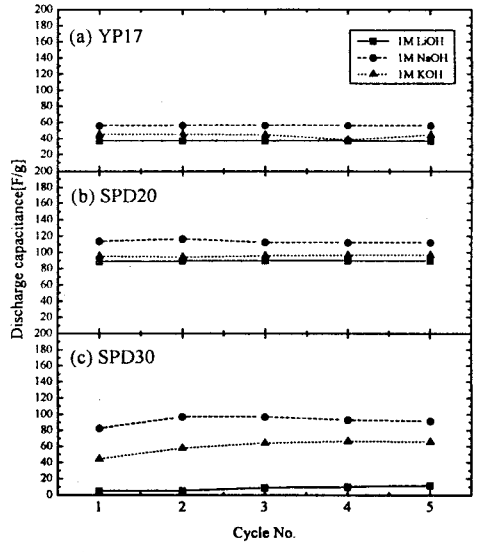

Fig. 3. Variation of specific capacitance for the various electrolyte with OH^- ion salts.

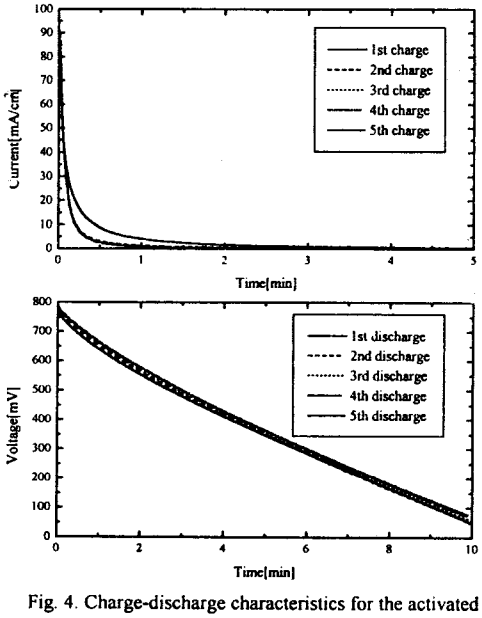

Fig. 4. Charge-discharge characteristics for the activated carbon prepared by 800°C, 1hr.
* electrolyte : 1M-KOH
* charge : 0.8V, 5min
* discharge : $1mA/cm^2$, 10min

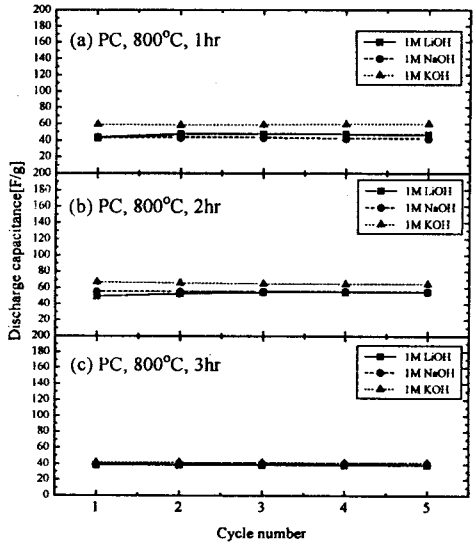

Fig. 5. Variation of specific capacitance for the various electrolyte with OH^- ion salts.
* start material : petroleum cokes

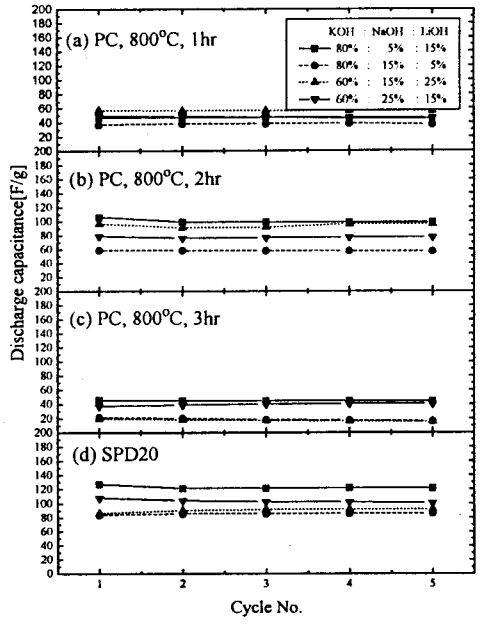

Fig. 6. Effect of mixed electrolyte for the various active materials.

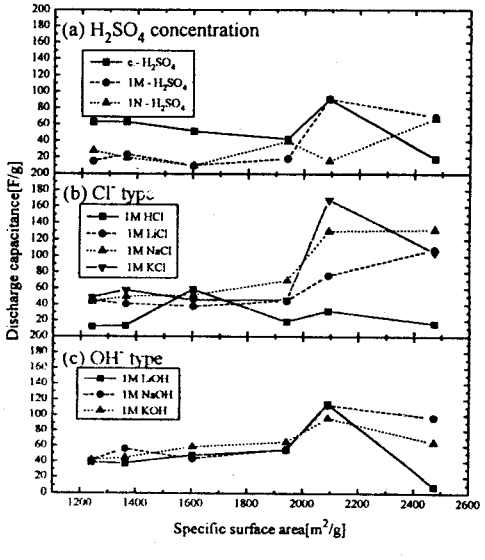

Fig. 7. Rationship of specific surface area and specific capacitance.