

산화처리 탄소 및 이를 이용한 EDLC 특성

Oxidation-treated of Oxidized Carbons and its Electrochemical Performances for Electric Double Layer Capacitor

양선혜^{1,a}, 김익준¹, 전민제¹, 문성인¹, 김현수¹, 안계혁², 이윤표²
(Sunhye Yang^{1,a}, Ick-Jun Kim¹, Min-Je Jeon¹, Seong-In Moon¹, Hyun-Soo Kim¹,
Kye-Hyeok An², and Yun-Pyo Lee²)

Abstract

The oxidation treatment of several carbon materials with a sodium chlorate and 70 wt.% of nitric acid, combined with heat treatment, were attempted to achieve an electrochemical active material with a larger capacitance. Among pitch, needle coke, calcinated needle coke and natural graphite, the structure of needle coke and calacinated needle coke were changed to the graphite oxide structure with the expansion of the inter-layer. On the other hand, the calcinated needle coke after oxidation and heating at 200 °C has exhibited largest capacitance per weight and volume of 29.5 F/g and 24.5 F/ml at the two-electrode system in the potential range of 0 to 2.5 V. The electrochemical performance of the calcinated needle coke was discussed with the phenomenon of the electric field activation and the formation of new pores between the expanded inter-layer at first charge.

Key Words : Graphite oxide, Interlayer spacing, Capacitance, EDLC

1. 서 론

전기이중층 커패시터는 전지와는 달리 충·방전 특성이 이온들의 활성탄소 표면에서의 물리적인 흡착·탈착에 기인하는 것으로, 많은 에너지를 모아두었다가 수 초 또는 수십 초 동안에 높은 출력의 에너지를 발산하는 것으로 높은 충·방전 효율, 장수명 등의 특성을 가지고 있다[1-6]. 전기이중층 커패시터는 휴대통신기기 및 가전제품의 메모리 백업용에서부터 최근에는 군사용, 의료용 및 하이브리드 전기자동차 (HEV) 등의 고부가 장비의 고출력 펄스 파워의 주전원 및 보조전원으로 사용될 것으로 기대된다. 그러나 전기이중층 커패시터는 우수한 출력과 긴 수명특성에도 불구하고 에너지

밀도 (3~6 Wh/kg)가 적어 휴대통신기기 및 가전 전자제품의 메모리 백업용 전원으로 그 활용분야가 제한받아 왔다.

전기이중층 커패시터의 에너지밀도를 증대시키기 위한 방안으로써 비대칭 전극 기술을 이용한 하이브리드 커패시터 (10~20 Wh/kg) 기술 및 알칼리 활성화에 의해 제조한 고용량 활성탄소를 이용한 전기이중층 커패시터 제조 (20~40 Wh/kg) 기술[7,8] 등을 들 수 있다[9,10]. 후자의 경우, 이 후 연화 탄소원료를 이용하여 알칼리 (KOH, NaOH 및 K₂CO₃)와 함께 700~900 °C의 고온에서 열처리 하는 것으로, 전극 부피 당 용량은 3.5 V에서 약 30~50 F/ml를 얻고 있다. 그러나 알칼리 활성화 방법에 의하여 제조한 활성탄소는 제조공정에서의 열처리 로 및 용가의 부식, 충·방전 사이클에 따른 특성 저하 및 제조 단가가 높은 문제점이 있는 것으로 보고되어지고 있다.

일반적으로 지금까지 개발된 활성탄소는 고온의 활성 공정에서 탄소원료 내부의 부분적 에칭에 의해 생성된 기공 (pore)을 가지는 구조를 가지고,

1. 한국전기연구원 전지연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1)
2. 성균관대학교 물리학과
a. Corresponding Author : shyang@keri.re.kr
접수일자 : 2007. 4. 4
1차 심사 : 2007. 5. 4
심사완료 : 2007. 5. 16

다양한 방법에 의해 조절된 미세기공 구조에 따라 여러 가지 전기화학적 특성이 달라진다.

미세기공을 제공하는 제조방법으로써, 본 연구에서는 탄소원료를 고온 활성화 방식이 아닌 상온에서 처리하는 산화방법을 이용하였다. 산화흑연은 일반적으로 천연흑연을 이용하여 황산과 질산 등과 KClO_3 및 KMnO_4 등과 같은 산화제를 혼합한 수용액을 이용하여 제조하고, 이때 천연흑연의 층간에 카르보닐과 수산기와 같은 관능기의 생성에 의한 층간 간격이 0.6~1.1 nm를 가지는 것을 특징으로 한다[11-13].

본 연구에서는 다양한 흑연화도를 가지는 탄소를 상온에서 NaClO_3 와 HNO_3 의 혼합 수용액을 이용하여 산화처리를 행하였다. 산화 처리된 탄소의 산화흑연 정도는 XRD와 SEM을 통해 관찰하였고, 각각의 산화처리 탄소의 전기이중층 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 원료탄소의 종류

탄소원료로서 피치, 니들 코크스 ((주) 신일본제철, 25 μm) 및 천연흑연을 준비하였다. 각각의 원료명을 간략히 하기 위하여 1100 $^\circ\text{C}$ 의 불활성 분위기에서 타르 성분을 제거하기 위하여 열처리를 행한 난흑연화성 피치를 A-powder, 니들 코크스를 B-powder, 1100 $^\circ\text{C}$ 의 불활성 분위기에서 열처리한 니들 코크스를 C-powder, 천연흑연을 D-powder로 명명하였다.

2.2 산화 처리 및 결정구조 분석

탄소원료 5 g을 염소산나트륨 (NaClO_3) 37.5 g과 150 ml의 질산 (HNO_3 : 70 %)으로 구성된 수용액의 반응기에 혼합한 후, 25 $^\circ\text{C}$ 의 온도에서 24 시간 동안 교반하였다. 산화 처리된 탄소는 증류수로 세척하고, 폐기수가 pH = 7이 될 때까지 반복 세척하였다. 세척한 탄소는 진공 오븐에서 100 $^\circ\text{C}$ 와 200 $^\circ\text{C}$ 로 각각 12시간 동안 건조시켰다.

산화처리 탄소의 성분은 Elemental analyzer (Vario ELIII)를 통하여 C, H, N, O를 분석하였으며, 결정구조는 XRD (Rigaku D/Max 2550, CuK α)를 가지고 조사하였다. XRD 결과에서 층간 거리 및 결정입자는 각각 Bragg 법칙과 Scherrer 법칙에 의해 계산하였다. 분말 내부의 구조 관찰을 위해 polishing 면을 FE (Field emission) SEM을 가지고 관찰하였으며, 탄소원료의 흑연화도는 Raman spectroscopy를 이용하였다.

2.3 전극 및 cell capacitor의 제조

전기이중층 커패시터용 활물질은 산화 처리된 각각의 탄소를 200 $^\circ\text{C}$ 에서 건조하여 사용하였다. 전극은 이들 탄소와 도전재로서 carbon black, 바인더로서 Polytetrafluoroethylene emulsion (PTFE)을 사용하였으며 활물질 : 도전재 : 바인더 = 80 : 10 : 10 wt.%의 중량비로 구성하였다. 전극의 구성 성분들을 용매와 함께 2000 rpm으로 혼합하여 슬러리를 제조하고 용매를 건조 제거한 슬러리는 적당량의 IPA (Iso Propyl Alcohol)와 함께 상온에서 roll press로 압연한 후, 반으로 접어 또 다시 압연하는 방식을 반복한 하여 150 μm 두께를 가지는 sheet type의 전극을 제조하였다. 액상의 도전성 접착제를 에칭 Al foil의 표면에 5 μm 이하로 도포한 후 sheet 전극을 부착하고 80 $^\circ\text{C}$ 에서 roll press로 압착하였다. 접착한 전극은 2 \times 2 (가로 \times 세로, cm \times cm)로 재단하였다. Cell capacitor의 조립은 dew point가 -60 $^\circ\text{C}$ 이하인 dry room에서 행하였으며, celgard 3501의 separator를 전극들 사이에 삽입한 후 라미네이트 필름을 이용하여 파우치 셀을 제조하였다. 이때 전해액은 1.2 M의 TEABF $_4$ (tetraethylammonium tetrafluoroborate)/acetonitrile를 이용하였다.

2.4 전극 및 Cell capacitor의 전기화학적 특성 분석

Cell capacitor의 충·방전 실험을 하기 위하여 충·방전 시험기 (MACCOR, MC-4)에서 정전류법으로 충·방전하였다. 구동전압은 0~2.5 V, 전류밀도는 2 mA/cm 2 에서 측정하였다. Cell capacitor의 충전 용량 (C)은 시간 (t) - 전압곡선 (V)에서 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$C = dt \cdot i/dV \quad (1)$$

3. 결과

그림 1은 각 원료 탄소의 XRD 결과를 나타낸다. 그림에서 피치 (A-powder)이외에는 흑연구조의 (002) 구조가 관찰된다. 이들 원료 탄소들의 결정구조 분석을 표 1에 나타내었다. 표에서 R은 라만 스펙트럼에서의 1360 cm^{-1} 선과 1580 cm^{-1} 선에 대한 상대 강도 비 I_{1360}/I_{1580} 로 나타낸 것이다. 라만 스펙트럼에서 1360 cm^{-1} 선은 비정질 탄소와 같이 결정의 규칙성이 결여된 sp^3 구조에서 관찰되고, 1580 cm^{-1} 선은 면내 결합이 강한 sp^2 구조에서 관

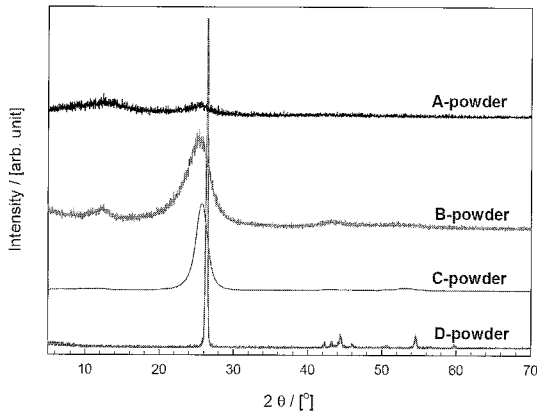


그림 1. 원료 탄소의 X 선 회절 패턴, (A) pitch, (B) needle cokes, (C) calcinated needle cokes, (D) natural graphite.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of carbon materials (A) pitch, (B) needle cokes, (C) calcinated needle cokes, (D) natural graphite.

찰된다. 표에서 A-powder는 라만 스펙트럼이 관찰이 되지 않는 것으로부터 결정구조의 규칙성이 약한 난흑연화성 탄소구조를 가지는 것으로 판단된다. B-powder에 비해 C-powder의 R값이 상대적으로 감소한 것으로부터 열처리에 의해 흑연화도가 증가하는 것을 알 수 있고, 이 결과로부터 이들 코크스는 이흑연화성 탄소라는 것을 알 수 있다. D-powder의 R은 0.054로 전형적인 흑연 구조를 나타내는 것을 알 수 있다. R값의 변화로부터 A, B, C, D-powder 순으로 흑연화도가 증가하는 것을 알 수가 있고, 이 때 그림으로부터 구한 평균면간격 (d_{002})와 (002)면의 결정자크기 ($L_c(002)$)는 흑연화도가 증가할수록 d_{002} 는 감소하고 $L_c(002)$ 는 증가하는 것을 알 수 있다.

표 1. 산화처리 탄소의 선 회절 패턴 및 성분분석 결과.

Table 1. Results of X-ray diffraction patterns and elemental analysis for carbon materials and oxidation-treated carbon.

Sample	Raw			After oxidation treatment & dried at 100°C										
	d_{002} (Å)	$L_c(002)$ (Å)	R	d_{001} (Å)	$L_c(001)$ (Å)	d_{002} (Å)	$L_c(002)$ (Å)	E.A. (wt.%)						
								H	C	N	O	ash		
A-powder	3.52	18.6	-	-	-	-	-	1.0	83.4	0.3	11.1	4.3		
B-powder	3.53	25.1	1.04	7.36	24.6	-	-	2.4	55.6	0.9	33.9	7.3		
C-powder	3.46	50.1	0.75	6.8	18.1	-	-	0.6	64.6	0.1	31.7	3.1		
D-powder	3.34	129.3	0.05	7.01	13.6	3.39	100.5	2.2	78.3	1.1	8.2	10.2		

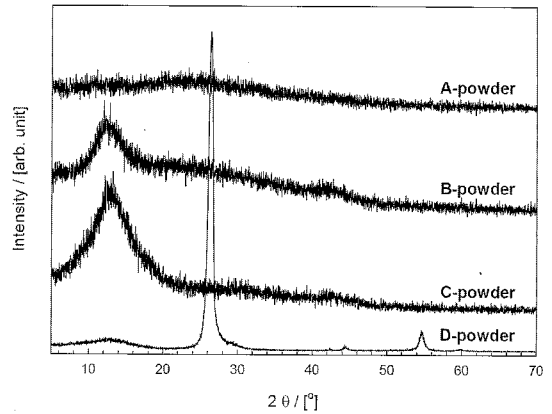


그림 2. 산화처리 탄소의 선 회절 패턴, (A)pitch, (B)needle cokes, (C)calcinated needle cokes, (D)natural graphite.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of oxidation-treated carbon (A) pitch, (B) needle cokes, (C) calcinated needle cokes, (D) natural graphite.

그림 2는 산화처리 후 100 °C에서 건조한 탄소들의 XRD 결과를 나타낸다. 그림에서 A-powder는 결정피크를 관찰하기 어려울 정도로 hallow pattern에 가깝다. B와 C-powder의 경우, 원료 탄소에서 관찰되는 d_{002} 의 피크는 소멸하고 산화 처리와 함께 $2\theta = 12^\circ$ 부근에서의 d_{001} 피크가 관찰된다. D-powder의 경우, 산화처리 후 d_{002} 피크와 함께 미약하게나마 $2\theta = 12^\circ$ 부근에서의 d_{001} 피크가 관찰된다. 이들 결정구조 및 성분분석을 표 1에 나타내었다. 표에서 B 및 C-powder는 산화처리와 함께 산소의 함량이 비약적으로 증가하여 약 33.9 및 31.7 wt.%를 나타내고, D-powder의 산소함량은 8.2 wt.%로 상대적으로 적은 수치를 나타낸다.

산화처리 후의 XRD와 성분분석의 결과로부터

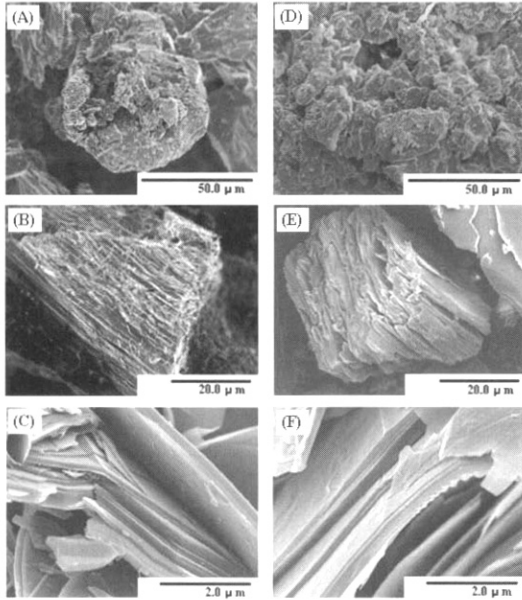


그림 3. 원료 탄소, (A) pitch, (B) calcinated needle cokes, (C) natural graphite와 산화처리 탄소, (D) pitch (E) calcinated needle cokes (F) natural graphite의 SEM 사진.

Fig. 3. Field emission SEM images of carbon materials (A) pitch, (B) calcinated needle cokes, (C) natural graphite and oxidation-treated carbon materials (D) pitch, (E) calcinated needle coke,s (F) natural graphite.

B와 C-powder의 d_{001} 결정 피크는 보고된 바와 같이 산화과정 중 graphene 결정구조의 층간에 카르보닐 또는 수산기와 같은 산소의 관능기의 생성에 의해 산화흑연 (graphite oxide) 구조로 상변이가 일어나는 것을 의미한다[11-13]. 또한 B와 C-powder의 d_{001} 의 층간 간격이 약 7 Å을 나타내고, C/O의 비율이 2를 나타내는 것으로부터 문헌의 산화흑연의 특성과 유사한 것을 알 수가 있다. 한편 D-powder는 d_{001} 과 d_{002} 가 혼재된 것으로부터 부분적으로 산화흑연이 존재하는 혼합 상임을 나타내고, 부분적 산화에 의해 산소함량은 B와 C-powder에 비해 작은 것을 알 수 있다.

그림 3은 A, C, D-powder의 전처리 형상사진 (a, b, c)과 A, C, D-powder의 산화처리 후의 형상 사진 (d, e, f)을 각각 나타낸다. A-powder는 산화처리에 의해 입자의 파쇄가 일어나는 것을 알 수 있다. A-powder의 산화처리 후의 결정피크가 소

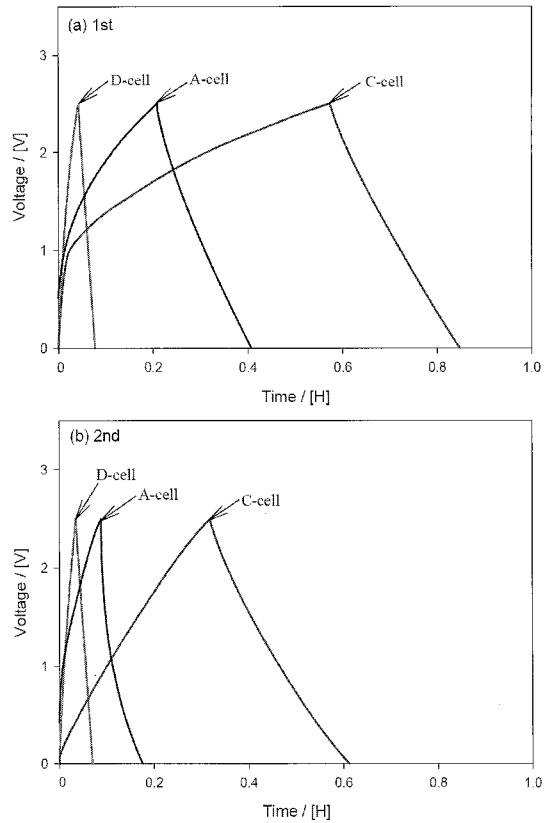


그림 4. A, C, D-cell의 1st와 2nd 충전방전 곡선.

Fig. 4. First (a) and second (b) charge-discharge curves for A, C and D-cell.

실하는 것은 입자 파쇄에 의한 비결정립 혹은 단순 산소의 흡입에 의한 결정구조의 파괴에 의한 것으로 판단된다. C-powder의 경우, 전처리의 층간구조가 산화처리에 의해 전반적으로 층간구조가 확장하고, 산화에 의한 층간 파괴가 진행되어 층간의 규칙성이 와해된 것을 알 수 있다. 그러나 D-powder는 산화처리에 따른 형상 또는 층간구조의 변화가 관찰 되지 않았다. 따라서 결정입자 (L_c)가 크고 층간간격이 좁을수록, 즉 층간의 규칙성이 발달할수록, 층간으로의 산화제의 침투가 어렵고, X선 결과에서 부분적인 산화는 층간 표면에서 약간 일어나는 것으로 사료된다.

그림 4는 산화처리 후 200 °C에서 건조한 A, C, D-powder를 가지고 제조한 A, C, D-cell의 0-2.5 V에서의 1st (a)와 2nd (b)의 voltage curve를 각각 나타낸다. 그림에서 A와 D-cell은 충·방전의 회수와 관계없이 전압에 직선적인 거동을 나타내는 것으로부터 전기이중층 거동을 나타내나 표 2에서

표 2. A, B, C, D-cell의 전극 밀도 및 용량.
Table 2. Electrode density and capacitance for A, B, C and D-cell.

Sample	Electrode density (g/cc)	Capacitance	
		F/g	F/ml
A-cell	1.28	6.9	8.2
B-cell	1.12	5.9	5.3
C-cell	1.04	29.5	24.5
D-cell	1.23	3.0	2.9

2전극 기준의 전극부피당 충·방전 용량은 각각 8와 3 F/ml를 나타내는 것을 알 수 있다. C-cell의 경우, 1st 충전에서 전압에 비례해서 용량이 증가하는 전기이중층 거동을 나타낸 후 직선에서 벗어나는 redox 반응을 나타내고, 2nd 이후의 충·방전은 전기이중층 거동을 나타낸다. C-cell의 활성탄소 중량 당 방전용량 (F/g)과 2전극 기준의 전극 부피 당 방전용량 (F/ml)는 각각 29.5와 24.5로 A와 C-cell에 비해 상대적으로 높은 용량을 나타낸다. C-cell의 거동은 문헌에서 나타낸 바와 같이 1st 충전에서의 전기계부활 (electric field activation)에 의해 용량이 발생하는 것으로, 1st 충전에 의해 층간에 생성된 pore에 2nd 충·방전 이후부터는 전기이중층 용량이 발생하는 것을 의미한다. 1st 충전에서 화살표로 표시한 onset point는 intercalation starting voltage (ISV)로 규정할 수 있고 약 1.0 V를 나타낸다. 문헌의 이흑연화 분말의 KOH 활성화 방법에 의해 제조한 활성탄소의 경우 ISV는 2.9 V를 나타낸다. KOH 활성화에 의한 분말은 고온에서 활성화된 K⁺ 이온에 의해 입체 또는 입내면에 대한 부분적 에칭이 일어나고, 생성된 표면을 통해 전기이중층 용량이 얻어진다[9]. KOH 활성화의 경우, 활성화 과정에서는 이흑연화 탄소의 층간 구조는 거의 영향을 받지 않는 것으로 추정할 수 있으므로, 전해질 이온에 대한 탄소 층간의 침입을 높은 전압에서 일어나는 것으로 사료된다. 따라서 C-cell의 ISV가 KOH 활성화 분말로 제조된 cell에 비해 작은 것은 산화처리에 의해 탄소 층간의 팽창에 의해 생성된 pore에 의해 전해질 이온들의 출입이 쉽게 일어나기 때문인 것으로 사료된다.

이상의 결과로부터 다양한 탄소원료를 NaClO₃와 HNO₃의 수용액에 산화 처리할 경우, 이흑연화 탄소가 가장 손쉽게 산화가 일어나고 결정구조는

산화흑연 구조를 나타내는 것을 알 수가 있었다. 산화처리 된 이흑연화 탄소는 TEABF₄/AcN. 용액에서 전기이중층 거동을 나타내고, 용량은 다른 산화처리 탄소원료보다 많은 비용량이 얻어지는 것을 알 수가 있었다. 층간 구조에서 전기이중층 용량이 얻어지는 장소로서는 층간구조의 파괴에 의해 생성된 층 내 pore와 도메인의 외곽에 의해 형성된 공간 (free void)에 의해 얻어질 것으로 추정할 수 있으나 본 실험의 경우, 후자의 경우에 대한 명확한 결론을 도출하기는 어렵다. 그럼에도 불구하고 본 실험에 의해 얻어진 전극 부피 당 비용량은 일반 상용의 활성탄소 (MSP 20, (주) 판서열화학)의 비용량이 18 F/ml에 비해 충분히 높은 수치를 나타냄으로서 상업적으로 검토할 가치가 있는 실험인 것으로 판단한다.

4. 결론

본 연구에서는 다양한 흑연화도를 가지는 탄소를 상온에서 NaClO₃와 HNO₃의 혼합 수용액을 이용하여 산화처리를 행하고, 각각의 산화처리 탄소에 대한 전기이중층 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 피치, 니들코크스, 열처리 니들코크스, 천연흑연의 순으로 흑연화도가 높고, 흑연화도가 증가할수록 d₀₀₂가 작고, (002)면의 Lc는 증가하였다.
- 2) 이들 탄소원료를 산화 처리할 경우, 이흑연화를 나타내는 니들코크스와 열처리 니들코크스는 산화흑연 구조로 상면이 일어나나, 천연흑연은 일부분 산화흑연 구조를 형성하는 것을 알 수가 있었다. 상면이한 산화흑연의 d₀₀₁은 약 6.8 Å, 산소함량은 약 31~34 wt.%를 나타내었다.
- 3) 이들 산화 처리 탄소의 전기이중층 특성을 조사한 결과, 산화 처리한 열처리 니들코크스를 제조한 cell의 용량이 가장 높았다. 산화 처리한 열처리 니들 코크스는 2nd 이후의 0~2.5 V 전압범위에서 전기이중층 거동을 나타내고, 전극 활물질 당 비용량 (F/g)과 전극부피 당 비용량 (F/ml)은 각각 29와 25를 나타내었다.

참고 문헌

[1] B. E. Conway, "The electrolyte factor in supercapacitor design and performance : conductivity, ion-pairing and solvation",

- Proceedings of The 4th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, FL, 1994.
- [2] B. E. Conway, "Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy storage", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, p. 1539, 1991.
- [3] S. Sarangapani, B. V. Tilak, and C. P. Chen, "Materials for electrochemical capacitors", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, p. 3791, 1996.
- [4] 김익준, 이선영, 문성인, "전기이중층 커패시터의 특성에 미치는 혼성 도전재의 영향", *전기전자재료학회논문지*, 17권, 1호, p. 107, 2004.
- [5] 김익준, 전민제, 양선혜, 김현수, 문성인, 오대희, "하이브리드 (활성탄소 + LiCoO_2)전극의 전기화학적 특성", *한국공업화학회*, 19권, p. 849, 2006.
- [6] 김익준, 이선영, 문성인, "EDLC용 CMC+ PTFE 혼합바인더 전극의 전기적, 기계적 특성", *전기전자재료학회논문지*, 17권, 10호, p. 1079, 2004.
- [7] T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada, and K. Kurihara, "Hybrid capacitor using organic electrolytes", *Mat. Res. Soc. Proc.* San Francisco, CA, p. 397, 1995.
- [8] G. G. Amatucci, F. Badway, A. D. Pasquir, and T. Zheng, "An asymmetric hybrid non-aqueous energy storage cell", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 148, p. A930, 2001.
- [9] M. Takeuchi, T. Maruyama, K. Koike, A. Mogami, T. Oyama, and H. Kobayashi, "Non-porous carbon for a high energy density electric double layer capacitor", *Electrochemistry*, Vol. 69, p. 487, 2001.
- [10] S. Mitari, S. I. Lee, K. Saito, S. H. Yoon, Y. Korai, and I. Mochida, "Activation of coal tar derived needle coke with K_2CO_3 into an active carbon of low surface area and its performance as using electrode of electric double layer capacitor", *Carbon*, Vol. 43, p. 2960, 2005.
- [11] S. S. Barton, "Surface oxide structures on nonporous carbon", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 179, p. 449, 1996.
- [12] R. Bissessur, Peter K. Y. Liu, and S. F. Scully, "Intercalation of polypyrrole into graphite oxide", *Synthetic Metals*, Vol. 156, p. 1023, 2006.
- [13] T. Nakajima, A. Mabuchi, and R. Hagiwara, "A new structure model of graphite oxide", *Carbon*, Vol. 26, p. 357, 1988.