

## 콘덴사전극용활성탄의 흡착 및 전기화학적특성에 미치는 활성화제의 영향

리미현, 전민웅

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《에네르기와 철강재, 화학제품, 식량문제를 비롯하여 현시기 경제강국건설에서 관건적의의를 가지는 문제들을 과학기술적으로 해결하는데 주되는 힘을 넣어야 합니다.》

활성탄은 큰 비표면적을 가지고있어 전기2중층을 형성하는데 유리한것으로 하여 전기화학콘덴사의 전극재료로 많이 리용되고있다. 더우기 활성탄의 비표면적만이 아니라 다공구조도 전기화학콘덴사의 용량특성에 큰 영향을 주는것으로 하여 이 분야에서 활성탄의 활성화방법[1-5]이 주목되고있다.

우리는 활성탄을 NaOH와 KOH를 활성화제로 하여 용융법으로 활성화시킬 때 활성탄의 메틸렌청흡착특성과 전기화학적특성에 미치는 활성화제의 영향을 고찰하였다.

### 실험 방법

#### 1) 활성탄의 활성화 및 메틸렌청흡착특성측정방법

목질활성탄(BET비표면적  $700\text{m}^2/\text{g}$ , 립도  $40\mu\text{m}$ 이하)과 활성화제(NaOH, KOH, NaOH와 KOH의 1:1혼합물)를 1:3의 질량비로 균일하게 혼합한다. 다음 이것을 니켈도가니에 넣고 질소분위기로부터 활성화시킨다. 이때 질소기체의 흐름속도는  $5\text{mL}/\text{min}$ 이고 승온속도  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , 활성화온도( $800^\circ\text{C}$ )에서의 유지시간은 1h이다. 질소분위기속에서 방온도까지 냉각한 다음 시료를  $1\text{mol}/\text{L}$  염산으로 세척하고 증류수로 pH가 중성이 될 때까지 세척한다. 다음 진공건조로( $60^\circ\text{C}$ )에서 건조시켜 분쇄한다.

활성화시킨 활성탄의 메틸렌청흡착특성을 국규 12242:2009 《목질활성탄시험법—메틸렌청흡착력측정》에 준하여 결정하였다.

#### 2) 활성탄전극의 제조와 전기화학적특성측정방법

활성화시킨 활성탄과 아세틸렌흑을 80:15질량비로 잘 배합한 다음 여기에 테플론수지함량이 5질량% 되게 테플론현탁액을 첨가하고 균일하게 반죽한다.  $60^\circ\text{C}$ 에서 에틸알콜(90%이상)을 3~5방울(활성탄이 1g정도인 경우) 첨가하여 반죽한 다음 롤기로 0.1mm 두께의 얇은 박막을 만든다. 자름면적이  $2\text{cm}\times 2.5\text{cm}$ 인 형타우에 약하게 압연한 발포니켈집전판을 놓고 위에서 만든 박막을 덧놓은 다음  $60\sim 70^\circ\text{C}$ 의 온도에서 20MPa의 압력으로 성형하여 일체화시켜 활성탄전극을 완성하였다. 활성탄전극에  $6\text{mol}/\text{L}$  KOH용액을 함침시켰다.

다음 2개의 활성탄전극사이에 PP격막을 끼우고 짝 조인 다음 전지틀에 끼워서 시험용대칭형콘덴사를 조립하고  $6\text{mol}/\text{L}$  KOH용액을 전해질로 하여 정전류충방전측정(GCD)을 진행하였다. 또한 순환볼탐메터(CV)분석과 전기화학적임피던스스펙트럼(EIS)측정을 전기화학측정장치(《CHI604-E》)를 리용하여 대칭형콘덴사로 구성된 두전극계에서 진행하였다.

이때 전해질은  $6\text{mol}/\text{L}$  KOH용액이고 CV측정에서 전위주사범위는 0-1V, 전위주사

속도는 5, 10, 100mV/s이고 EIS측정에서 주파수주사범위는 10mHz-100kHz까지이고 모든 측정온도는 25°C이다.

## 실험결과 및 고찰

### 1) 활성탄의 메틸렌청흡착특성에 미치는 활성화제의 영향

NaOH, KOH, NaOH와 KOH의 1:1혼합물을 활성화제로 하여 각각 활성화시킨 활성탄 NAC, KAC, NKAC들의 메틸렌청흡착량을 측정한 결과는 표와 같다.

표. 활성화제에 따르는 활성탄의 메틸렌청흡착량

| 활성화시킨 활성탄종류                   | NAC | KAC | NKAC |
|-------------------------------|-----|-----|------|
| 메틸렌청흡착량/(mg·g <sup>-1</sup> ) | 350 | 315 | 380  |

표에서 보는바와 같이 메틸렌청흡착량은 NaOH와 KOH의 1:1혼합물로 활성화한 NKAC에서 제일 크며 KOH로 활성화한 KAC에서 제일 작다. 메틸렌청분자의 크기가 1.43nm×0.61nm×0.40nm로서[2] 메틸렌청흡착량은 직경이 약 2nm이상인 기공체적에 관계된다. 즉 메틸렌청흡착량이 제일 큰 NKAC에서 중간기공체적이 제일 크다는것을 의미한다. 그러나 이 세가지 활성화한 시료들의 BET비표면적들을 비교해보면 KAC의 비표면적(1 630m<sup>2</sup>/g)이 제일 크고 NaOH로 활성화한 활성탄 NAC의 비표면적(1 150m<sup>2</sup>/g)이 제일 작다. 이것은 KOH로 활성화하면 미소기공이 발달되면서 비표면적은 커지지만 중간기공(2~50nm)체적은 NaOH로 활성화한 경우보다 작아진다는것을 보여준다. 즉 NaOH와 KOH의 혼합물을 활성화제로 하여 활성탄을 활성화시킬 때 중간기공이 발달되면서도 비표면적(1 570m<sup>2</sup>/g)이 비교적 큰 활성탄을 얻을수 있다. NaOH와 KOH의 혼합물로 활성화할 때 중간기공체적이 커지는것은 활성화과정의 물림새와 이 혼합활성화제의 녹음점이 낮은것으로 설명할수 있다.

KOH와 NaOH에 의한 활성탄의 활성화반응들은 다음과 같다.

KOH인 경우[1]



NaOH인 경우[2]



이 활성화반응들은 다 700~900°C사이의 높은 온도에서 진행되는 고온반응들이다.[3]

활성화반응들에서 알수 있는바와 같이 탄소와 알카리와의 기체를 발생시키는 부식반응에 의하여 활성탄의 구멍안벽에 많은 미세기공(직경<2nm)들이 형성되거나 미세기공들이 확장 또는 벽이 무너져 합쳐지면서 중간기공(2nm<직경<50nm) 또는 거대기공(직경>50nm)들이 형성된다. 형성되는 기공들중 미세기공체적이 클수록 비표면적이 더 급속히 커진다. 그러나 미세기공들의 확장과 합침에 의한 중간기공체적이 커지면 활성화에 의한 비표면적증가가 약하게 일어난다. KOH로 활성화한 경우보다 NaOH로 활성화한 경우 비표면적이 작으면서 중간기공체적이 큰것은 나트륨원자의 크기가 칼륨원자보다 작아 더

쉽게 미세기공들에 침투하여 반응 (6)에 의한 중간기공형성과정을 촉진하여 중간기공체적이 커지지만 비표면적은 크게 증가시키지 못하기때문이라고 볼수 있다.[4] NaOH와 KOH의 혼합물을 활성화제로 하면 중간기공형성과 미세기공형성을 조절하여 큰 비표면적과 큰 중간기공체적을 얻을수 있다. 또한 이 혼합물의 녹음점이 순수한 KOH 혹은 NaOH에 비해 훨씬 낮은것으로 하여 낮은 온도에서부터 활성화제의 활성탄기공안으로의 효과적인 증발침투가 진행되어 고온반응면적(활성화제와 탄소접촉면적)을 증대시켜 비표면적과 중간기공체적이 커진다.

이로부터 비표면적이 크면서도 중간기공체적을 크게 하는데는 KOH와 NaOH의 1 : 1 혼합물을 활성화제로 하는것이 좋다는것을 알수 있다.

## 2) 활성화탄전극의 전기화학적특성

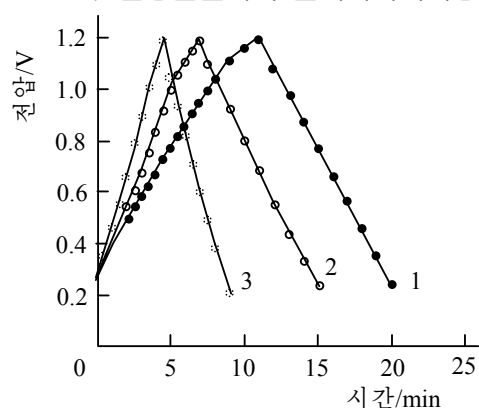


그림 1. NAC, KAC와 NKAC전극으로 제작한 대칭형콘덴샤들의 정전류충방전곡선  
1-NKAC, 2-KAC, 3-NAC

NAC, KAC와 NKAC를 전극으로 제작한 대칭형콘덴샤들의 정전류충방전곡선은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 NAC, KAC와 NKAC를 각각 전극물질로 하는 대칭형콘덴샤들의 충방전곡선들의 대칭성이 좋으며 이 곡선들로부터 계산한 비용량들을 비교해보면 각각 64, 119, 134F/g으로서 NKAC전극인 경우 제일 크다.

NAC, KAC와 NKAC를 전극물질로 하여 만든 활성화탄전극들에서의 CV곡선은 그림 2, 3과 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 CV곡선들은 특별한 산화환원봉우리가 없는 거의 4각형모양을 가지는데 이것은 이 전극들이 좋은 전기화학콘덴샤로 거동한다는것을 보여준다. 그리고 이 닫힌 곡선들의 면적을 비교해보면 NKAC전극의 경우 제일 크며 NAC전극의 경우 제일 작다.

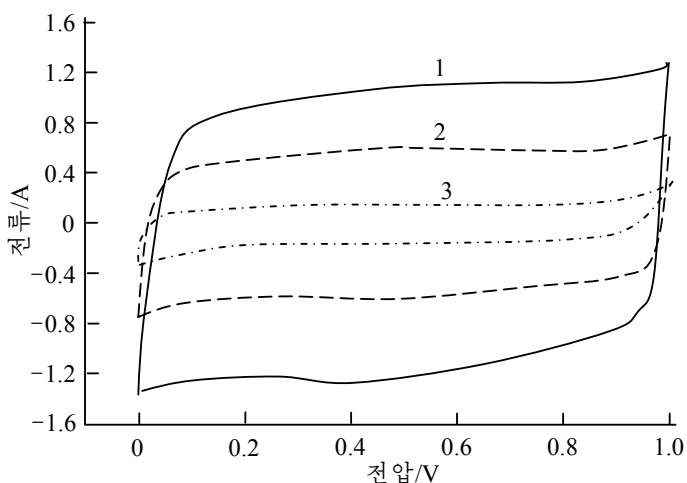


그림 2. 여러가지 활성화탄전극들에서의 CV곡선  
1-NKAC, 2-KAC, 3-NAC, 전위주사속도 10mV/s

이것은 NKAC전극의 전기2중층용량이 제일 크며 NAC전극의 전기2중층용량이 제일

작다는것을 의미한다. 또한 전위주사속도를 10, 50, 100mV/s로 증가시키면서 NKAC전극의 CV곡선들을 비교해보면(그림 3) 곡선들이 모두 4각형모양을 유지한다. 즉 전위주사속도가 증가해도 NKAC전극의 콘덴샤저동은 여전히 좋다는것을 알수 있다.

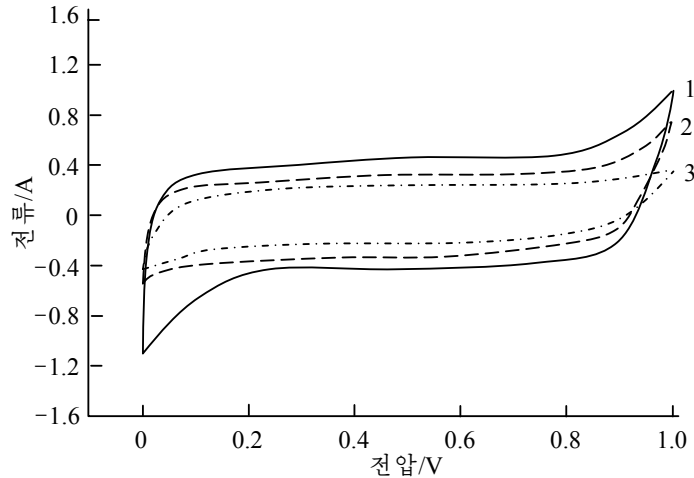


그림 3. NKAC전극에서 전위주사속도에 따르는 CV곡선변화  
1-3은 전위주사속도가 각각 100, 50, 10mV/s인 경우

한편 NKAC전극으로 제작한 대칭형콘덴샤에서 EIS를 측정하면 그림 4와 같다.

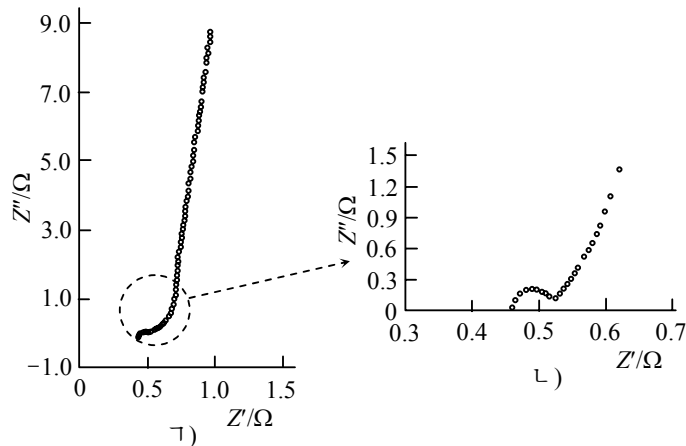


그림 4. NKAC전극에서 EIS곡선

그림 4의 a)에서 보는바와 같이 낮은 주파수영역에서는 직선이 나타나는데 이것은 전극의 좋은 콘덴샤저동을 의미한다.[5] 그리고 높은 주파수영역에서의 곡선을 확대한 그림 4의 b)를 보면 높은 주파수영역에서 반원이 나타나는데 이 반원과 실수저항축(가로축)과의 사립점의 저항값은 등가저항( $R_s$ )으로서 주로 전해질의 고유한 이온저항, 전극의 전기저항, 전극과 전해질사이의 계면저항에 의하여 결정된다. 또한 반원의 직경은 전극과 전해질계면에서 전하이동저항( $R_{ct}$ ) 즉 접촉저항을 반영하는데 그것이 작을수록 전하이동저항이 작다.[2]

그림 4의 b)에서 결정한  $R_s$ 와  $R_{ct}$ 는 각각 0.4, 0.1Ω으로서 비교적 작으며 이로부터 이 NKAC전극의 내부저항이 작다는것을 알수 있다. NKAC전극의 이러한 좋은 콘덴샤특

성은 NKAC물질이 비표면적이 크면서도 좋은 전도성과 전자와 이온들의 빠른 이동을 보장할수 있는 연결된 중간기공들을 많이 포함하고있기때문이라고 볼수 있다.

## 맺 는 말

NaOH와 KOH의 혼합물(질량비 1 : 1)을 활성화제로 하여 활성탄을 용융법으로 활성화화하면 활성화과정에 중간기공형성이 우세하게 일어나면서 활성탄의 메틸렌청흡착특성이 개선된다. 그리고 활성화시킨 활성탄으로 제작한 콘덴샤전극의 내부저항이 작으며 비용량특성이 높다.

## 참 고 문 헌

- [1] Qiang Tian et al.; Materials Chemistry and Physics, 4, 213, 2018.
- [2] Yun Yu et al.; Bioresource Technology, 285, 121340, 2019.
- [3] Ying Zhang et al.; Journal of Cleaner Production, 210, 41, 2019.
- [4] R. P. Giron et al.; Microporous and Mesoporous Materials, 209, 45, 2015.
- [5] Kang Sun et al.; New Carbon Materials, 32, 5, 451, 2017.

주체110(2021)년 1월 5일 원고접수

## **Influence of the Activation Agent on the Adsorption and Electrochemical Characteristics of the Activated Carbon for Capacitor Electrode**

*Ri Mi Hyon, Jon Min Ung*

If the mixture of NaOH and KOH with weight rate of 1 : 1 is used as the activation agent, the methylene blue adsorption characteristics of activated carbon is improved and the internal resistance of the capacitor electrode prepared with activated material is small and the specific capacitance is increased.

Keywords: activated carbon, capacitor