

전기화학콘덴샤용활성탄전극의 전기화학특성에 미치는 수식조건의 영향

김동수, 리미현

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《자연과학부문에서는 식량문제, 에네르기문제를 비롯하여 인민경제발전과 국방력강화에서 절박하게 나서는 과학기술적문제들을 푸는데 적극 이바지하며 기초과학과 첨단과학기술부문에서 세계적인 경쟁력을 가진 연구성과들을 내놓아야 합니다.》

전기화학콘덴샤는 에네르기밀도와 출력밀도가 높고 순환수명이 길며 고속충방전이 가능할뿐만아니라 환경오염이 없는것으로 하여 주목되고있는 콘덴샤들중의 하나이다. 이러한 전기화학콘덴샤제작에는 보통 생산원가가 낮고 비표면적인 큰 전도성재료인 활성탄이 많이 리용된다.

활성탄의 비표면적과 다공구조, 활성탄표면의 기능단들은 모두 전기2중층용량특성에 일정한 영향을 미치며 이로부터 활성탄의 표면특성을 개선하기 위한 연구[3]가 활발히 진행되고있다.

우리는 각이한 수식제들로 활성탄의 표면수식을 진행하여 활성탄전극의 전기화학적 특성에 미치는 수식조건의 영향을 밝혔다.

실험 방법

1) 활성탄의 표면수식 및 전극제작

활성탄의 표면수식은 2mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 20질량% H_2O_2 로 제조한 수식제용액 30mL에 각각 활성탄(립도 $40\mu\text{m}$ 이하, BET비표면적 $700\text{m}^2/\text{g}$) 1g을 침적시키고 5h동안 방치한 후 려과, 세척하고 80°C 에서 건조하는 방법으로 진행하였다. 다음 수식하지 않은 활성탄, 2mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 20질량% H_2O_2 용액으로 각각 표면수식한 활성탄들로 활성탄 : 아세틸렌 그을음 : 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)=85 : 10 : 5 되게 잘 혼합한 다음 쌍통식로라기에서 0.1mm의 두께로 압연하여 세가지 전하담지용박막을 제조하였다.

크기가 $2.5\text{cm}\times 4\text{cm}$ 인 형타에 전하담지용박막, 발포니켈판, 전하담지용박막을 차례로 겹쳐놓고 120°C 의 온도에서 압착성형하여 콘덴샤용활성탄전극 C-1, C-2, C-3을 제작하였다. 수식한 활성탄의 메틸렌청흡착특성을 《국규 12242:2009》에 준하여 결정하였다.

수식하지 않은 활성탄과 수식한 활성탄의 적외선스펙트르를 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》)를 리용하여 측정하였다.

2) 활성탄전극의 전기화학적특성측정

2개의 활성탄전극사이에 폴리프로필렌(PP)격막을 끼우고 조인 후 측정틀에 끼워 시험용대칭형콘덴샤를 조립하였다. 다음 6mol/L KOH전해액을 주입하고 12h동안 방치한 후 정전류충방전(GCD), 순환볼탐메터(CV), 전기화학임피던스스펙트르(EIS)를 측정하였다.

이때 CV측정에서 전위주사범위는 0V-1V, 전위주사속도는 10mV/s이며 EIS측정에서 주파수주사범위는 10mHz-100kHz였다. 모든 측정실험은 25°C에서 진행하였다.

실험결과 및 고찰

C-1, C-2, C-3으로 구성된 대칭형전기화학콘덴샤들의 정전류충방전곡선은 그림 1과 같다.

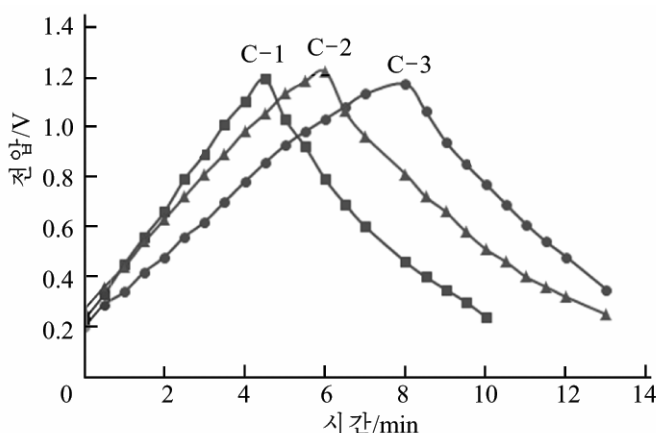


그림 1. 활성탄전극으로 구성된 대칭형전기화학콘덴샤들의 정전류충방전곡선

그림 1로부터 활성탄전극들의 비용량을 다음의 식에 의하여 계산하면 수식제종류에 따르는 활성탄전극들의 전기2중충비용량은 표 1과 같다.

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V \times m} = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m}$$

여기서 ΔQ 는 Δt 시간동안에 흐른 전기량, I 는 충방전전류, Δt 는 충방전시간, ΔV 는 Δt 시간동안의 전압변화이다. 이때 전해질은 6mol/L KOH-용액이고 CV측정에서 전위주사범위는 0V-1V, 전위주사속도는 5, 10, 100mV/s, EIS측정에서 주파수주사범위는 10mHz-100kHz까지이며 모든 측정온도는 25°C이다.

표 1. 수식제종류에 따르는 활성탄전극들의 전기2중충비용량

전극종류	C-1	C-2	C-3
전기2중충비용량/(F·g ⁻¹)	55.1	69.2	95.4

그림 1과 표 1에서 보는바와 같이 활성탄전극들의 충방전곡선은 대칭성이 모두 좋고 전기2중충비용량은 C-3전극 즉 활성탄을 20질량% H₂O₂용액으로 수식한 경우 제일 크다.

수식하지 않은 활성탄과 수식한 활성탄들의 메틸렌청흡착특성을 비교하면(표 2) 수식하지 않은 활성탄의 경우 메틸렌청흡착량이 약간 많으며 수식제종류에 따라서는 큰 차이가 없었다. 이것은 활성탄표면의 수식은 활성탄의 다공구조를 크게 변화시키지 않는다는 것을 의미한다.

표 2. 수식제종류에 따르는 활성탄의 메틸렌청흡착량변화

활성탄종류	수식하지 않은것. (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 로 수식한것.	H ₂ O ₂ 로 수식한것.
메틸렌청흡착량/(mg·g ⁻¹)	180	173
		174

수식하지 않은 활성탄과 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 로 각각 표면수식한 활성탄들의 적외선스펙트르는 그림 2와 같다.

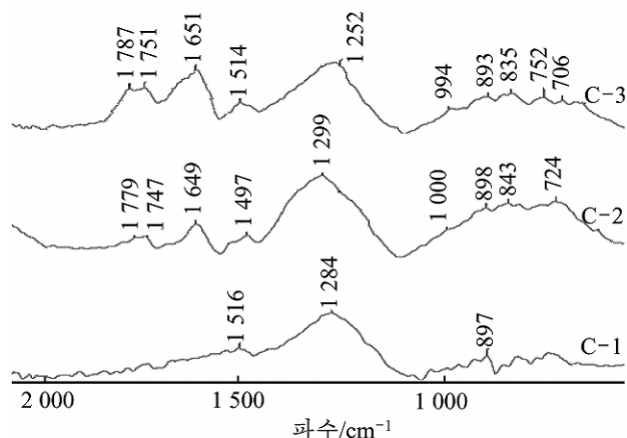


그림 2. 여러가지 활성탄들의 적외선스펙트르

그림 2에서 $1790 \sim 1650\text{cm}^{-1}$ 에서는 $\text{C}=\text{O}$ (카르복실기, 카르보닐기, 키논기)들의 신축진동흡수띠가, $1300 \sim 1250\text{cm}^{-1}$ 에서는 방향족고리에 결합된 $\text{C}-\text{O}$ 결합의 신축진동흡수띠가, $1000 \sim 700\text{cm}^{-1}$ 에서는 카르복실기의 $\text{O}-\text{H}$ 변각진동흡수띠가 나타난다. 세가지 활성탄들의 적외선스펙트르를 비교해보면 C-2, C-3에서 C-1에서보다 상대적으로 산소를 포함하고있는 기능단들이 많으며 C-2에 비해 C-3에 $\text{C}=\text{O}$ 기능단들이 많다는것을 알 수 있다.

수식한 활성탄들 즉 C-2, C-3으로 제작한 전극의 비용량이 C-1로 제작한 전극의 비용량보다 큰것은 수식과정에 활성탄표면우에 형성된 산소를 포함하고있는 기능단들이 알카리매질에서 활성적인 위치로 되어 비용량을 증가시키기때문이다.[1]

또한 C-2전극과 C-3전극의 비용량차이는 표면수식제종류가 차이나는것과 관련된다고 볼수 있다.

그림 2에서 보면 수식제가 H_2O_2 인 경우 활성탄의 표면에서 $\text{C}=\text{O}$ 기능단에 해당하는 흡수띠의 세기는 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 의 경우보다 크며 카르복실기와 관련한것보다 작다.

C-3전극의 비용량이 큰것은 그림 3으로부터 알수 있는바와 같이 콘덴사동작과정에 활성탄표면우에 상대적으로 많이 수식된 피론과 류사한 기능단들에 생겨난 음전하와 양전하가 전해질이온과 호상작용하여[2] 전하이동저항이 작아지기때문이다

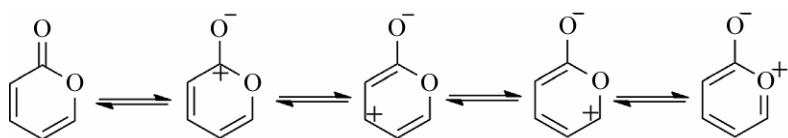


그림 3. 피론기능단들의 구조와 전하이동과정[2]

C-1, C-2, C-3전극들로 제작한 대칭형전기화학콘덴사들의 CV곡선은 그림 4와 같다.

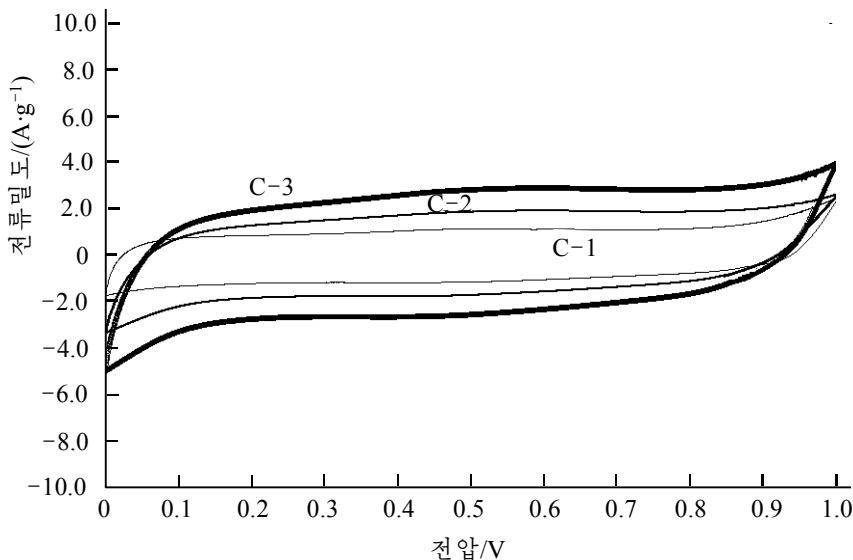


그림 4. 대칭형전기화학콘덴샤들의 CV곡선

그림 4에서 보는바와 같이 CV곡선들은 특별한 산화환원봉우리가 없는 거의 4각형모양을 가지는데 이것은 이 전극들이 전기2중층콘덴샤로서의 거동이 좋다는것을 보여준다. 그리고 이 닫힌곡선들의 면적을 비교해보면 C-3전극이 제일 크며 C-1전극이 제일 작다. 이것은 C-3전극의 전기2중층용량이 제일 크며 C-1전극의 전기2중층용량이 제일 작다는것을 의미한다. 이것은 정전류충방전특성측정결과와 일치한다.

C-1, C-2, C-3전극들로 제작한 대칭형전기화학콘덴샤들의 EIS곡선은 그림 5와 같다.

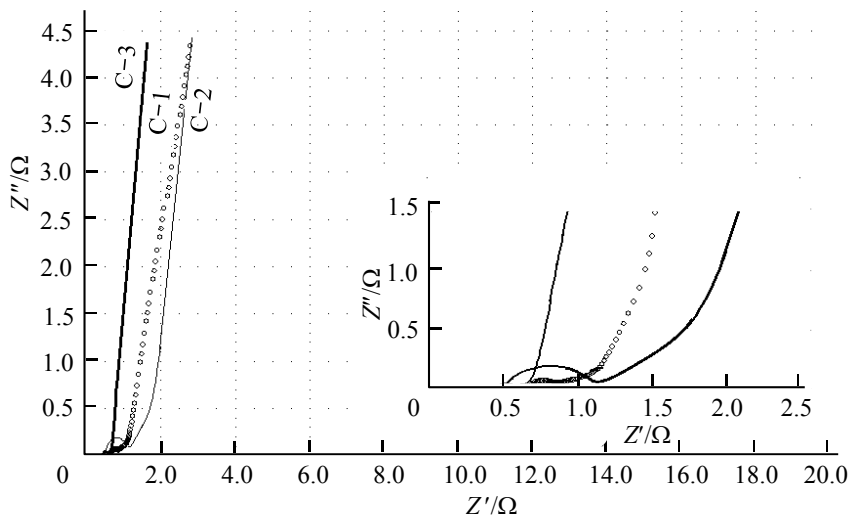


그림 5. 대칭형전기화학콘덴샤들의 EIS곡선

EIS곡선은 보통 고주파구역의 1개 원호, 중주파구역의 45°경사선, 저주파구역의 Z' 축에 거의 수직인 선으로 구성되어있다. 일반적으로 고주파구역에서 Z' 축상에서의 거리는 등가직렬저항(ESR)을 나타내는데 그것은 전극재료의 옮겨항, 전해액저항, 전극재료

와 집전체사이의 접촉저항 등을 포괄한다. 원호의 직경은 전하이동저항을, 저주파구역의 직선은 전극과정이 확산억제라는것을 나타내며 직선의 경사도는 전하가 전극재료표면에서 전기2중층을 형성하는 속도를 나타내는데 경사도가 클수록 전기2중층형성속도가 빠르다.

그림 5에서 반원의 끝점의 실수저항값으로 결정되는 활성화탄전극들의 전하이동저항들을 비교해보면 C-3전극에서 0.55Ω 으로서 제일 작다.

이것은 H_2O_2 로 표면수식을 하면 전해질이온과 활성화탄표면에 수식된 기능단들사이의 호상작용효과가 증가하여 전극과 전해질사이의 전하이동저항이 작아지기때문이라고 볼수 있다. 또한 저주파구역에서 세가지 전극의 직선경사도를 보면 C-3전극이 제일 크다. 이것은 활성화탄을 H_2O_2 로 수식한 전극이 전기2중층을 형성하는 속도가 가장 빠르다는것을 보여준다.

이로부터 활성화탄을 H_2O_2 로 수식하여 콘덴샤전극재료로 리용하면 알카리매질에서 전극의 전기2중층용량을 증가시킬수 있다.

맺 는 말

활성탄을 20% H_2O_2 용액으로 처리하면 활성화탄의 표면이 산화되어 산소를 포함한 기능단들로 수식되는데 특히 피론과 류사한 기능단들이 많이 수식된다. 이러한 기능단들은 알카리매질에서 전해질이온과 활성화탄표면과의 호상작용을 강화하여 전기2중층용량을 증가시킨다.

참 고 문 헌

- [1] M. P. Bichat et al.; Carbon, 48, 4351, 2010.
- [2] F. Kerek et al.; EP 000874851B1, 2003.
- [3] Kacper Kopczyński; J. Solid State Electrochem., 21, 1079, 2017.

주체110(2021)년 4월 5일 원고접수

Influence of Modifying Condition on the Electrochemical Characteristics of the Activated Carbon Electrode for Electrochemical Capacitor

Kim Tong Su, Ri Mi Hyon

If the activated carbon is treated with 20% H_2O_2 solution, the surface of the activated carbon is modified with the oxygen-containing groups such as C=O, C-O, and pyrone. In the alkaline medium these groups increase the electric double layer capacitance by improving the interaction between ions from the electrolyte and the surface of activated carbon.

Keywords: activated carbon, capacitor