

페놀계 활성화탄소섬유 전극과 수용성 전해질을 사용하는 전기이중층 캐패시터의 비축전용량 특성

김 중 휘[†] · 안 계 혁 · 신 경 희 · 류 민 웅 · 김 동 국

한국에너지기술연구소
(1998년 4월 13일 접수, 1999년 9월 13일 채택)

Specific Capacitance Characteristics of Electric Double Layer Capacitors with Phenol Based Activated Carbon Fiber Electrodes and Aqueous Electrolytes

Jong Huy Kim[†], Kay Hyeok An, Kyung Hee Shin, Min Woong Ryoo, and Dong Kuk Kim

Korea Institute of Energy Research, Taejon 305-343, Korea
(Received April 13, 1998; accepted September 13, 1999)

요약: 고비표면적의 활성화탄소섬유(ACF: activated carbon fiber)를 분극성 전극으로 이용한 전기이중층 캐패시터(electric double layer capacitor)의 단위 cell test를 통하여, ACF의 비표면적, 세공의 크기 및 전기전도도가 캐패시터의 비축전용량에 커다란 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있었고, 전해질은 H⁺ 이온을 함유한 H₂SO₄이 가장 좋은 축전용량을 나타내었으나, 집전체 부식 등의 문제로 인하여, 실용화에 있어서는 우수한 충방전 거동을 나타낸 KOH계 전해질이 적당한 것으로 확인되었다. 분극성 전극으로 사용되는 ACF를 탄화 또는 후활성화 등의 후처리를 통하여 비축전용량을 급격히 증가시킬 수 있었고, 3만회까지의 연속 충방전 실험에서 전기이중층 캐패시터는 2차전지에서는 찾아 볼 수 없는 매우 높은 충방전 효율과 긴 사용수명을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract: The specific capacitance characteristics of the electric double layer capacitors(ELDC) which were made of phenol based activated carbon fiber(ACF) electrodes. Also the effect of aqueous electrolytes on the cell performance has been investigated with respect to different specific surface areas of electrodes and different kinds of aqueous electrolytes. It has been shown that larger surface area and pore size, higher conductivity of electrodes, and higher ion mobility of electrolytes have better specific capacitances. It has been found that heat treatment at 1200 °C and CO₂ post-activation at 900 °C of the electrode are effective to improve the specific capacitance over 145F/g and 165F/g, respectively. The EDLC showed high efficiency and long cycle life over 30000 cycles.

Keywords: activated carbon fiber, electric double layer capacitor, aqueous electrolysis, supercapacitor, ultracapacitor

1. 서 론

각종 휴대용 전자기기를 비롯하여 전기자동차 등과 같은 독립된 전원공급장치가 요구되는 시스템이나 순간적으로 발생하는 과부하를 조절/공급하는 시스템을 위한 에너지 저장 장치로서는 흔히 이차전지를 먼저 생각하게 된다. 사실, 저장되는 전기 에너지량의 측면에서는 이차전지를 능가하는 다른 저장 시스템이 개발되어 있지 못한 상태이다. 그러나, 전기 에너지를 저장 및 활용하는 과정에서의 에너지 입출력(동력)적 측면에서는 배터리보다 캐패시터가 우수한 성능을 가진다. 이는, 캐패시터가 갖는 에너지 저장 메커니즘이 산화 환원과정이 있는 열역학적인 메커니즘에 의존하는 배터리와는 달리 매우 빠르고 가역적인 이온들의 운동학적인 메커니즘에 기인하는 것이어서 충전 속도가 빠르고 충방전 효율이 배터리보다 높으며 충방전 반복 사용수명이 매우 길기 때문이다[1].

기술선진국들은 1990년대 초부터 비약적으로 발전한 신소재 기술에 힘입어서 이러한 캐패시터의 장점을 유지하며 에너지 저장 능력을 향상시키기 위한 연구 개발을 꾸준히 수행하여 왔으며 이

에, 종래의 캐패시터보다 고용량의 축전능력을 가진 초고용량 캐패시터(supercapacitor or ultracapacitor)를 개발하여 소형의 전자부품용과 반도체칩의 메모리 back-up용 UPS(uninterruptable power source)를 이미 상품화하였다[2]. 캐패시터의 축전능력을 표시하는 척도로서 단위 중량당 에너지 저장량의 개념인 에너지밀도(energy density)를, 충방전능력을 표시하는 척도로서 단위 중량당의 캐패시터가 단위 시간 동안 공급할 수 있는 에너지량의 개념인 동력밀도(power density)를 사용하여 설명하면, 초고용량 캐패시터의 에너지밀도는 최신형 배터리(2차전지)의 약 1/10 수준, 동력밀도는 거의 100배 가까운 수준으로 향상되었다[3]. 이는, 충전시에 전하를 가두고 방전시에 전하를 끌어내는 캐패시터의 전극재로써 종래의 캐패시터와는 달리 비표면적이 크고 세공분포가 제어된 활성화탄소/섬유[4,5]를 비롯하여 산화금속[6,7], 전도성 고분자물질[8,9] 등의 high-tech 소재를 활용하고 정밀제조 공정기술을 적용하므로써 가능하게 된 것이다.

특히 수년내에 실용화 보급될 전기자동차(EV, electric vehicle)에 배터리와 함께 조합된 부하조절(load leveling) 기능의 초고용량 캐패시터가 사용될 것이며, 소형의 내연기관(internal combustion engine)이 장착된 하이브리드 전기자동차(HEV, hybrid electric vehicle)에는 배터리를 대신하여 초고용량 캐패시터만이 장착될 것

[†] 주 저자 (e-mail: kjhy@kier.re.kr)

Table 1. Some Properties of CH900 Series Used as Polarized Electrodes

ACFs	BET Surface Area (m ² /g)	Average Pore Size (Å)	Mesopore Area (m ² /g)	Pore Volume (cc/g)	Benzene Adsorption (wt %)	Iodine Adsorption (mg/g)
CH900-10	1000	18	32	0.22	22	950
CH900-15	1500	24	40	0.50	45	1550
CH900-20	2000	32	42	0.75	65	2000

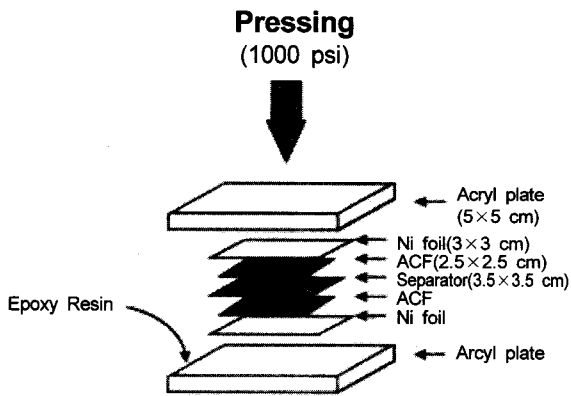


Figure 1. A schematic drawing of tested cell structure.

으로 예상된다. 또한, 지속적인 신소재 개발에 의하여 2000년대 초에는 초고용량 캐패시터가 배터리 수준의 에너지 밀도를 가지는 "CAPATTERY"라는 이름의 제품이 전기자동차 이외의 여러 분야에서 실용화 보급될 것으로 기대할 수 있게 되었다[10].

본 연구에서는 중/대형의 실물 초고용량 캐패시터를 설계·제작하기 위한 기초자료로 활용코자, 현재까지 초고용량 캐패시터의 분극성 전극으로 이용되고 있는 소재중에서 가장 상업화 가능성이 높은 고비표면적의 활성탄소섬유(ACF: activated carbon fiber)를 전극으로 이용한 단위 셀(cell)에 대하여 충방전 성능실험을 수행하였으며, 전극재료의 비표면적과 수용성 전해질의 종류에 따른 비축전용량(specific capacitance) 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. ACF 후처리

EDLC의 분극성 전극 활물질로 사용된 ACF는 일본의 Kuraray Chem. Co.의 폐놀계 ACF, CH900 series(CH900-10, 15, 20)를 사용하였으며, Table 1에 사용된 활성탄소섬유, CH900 series의 대표적 특성값(Kureha chem. Co. 제공)을 나타내었다.

ACF 후처리에 의한 축전용량의 변화를 알아보기 위하여 두가지 방법으로 후처리를 행하였다. 첫 번째는 비표면적이 2000 m²/g인 CH900-20을 Ar 분위기하의 1200 °C에서 열처리 후, cell test를 행하였고, 두 번째는 CH900 series 중에서 비표면적이 가장 낮은 CH900-10(1000 m²/g)을 CO₂ 분위기하의 900 °C에서 각각 20, 40, 60분간 후활성화 후, cell test를 행하였다.

후처리 후, 각시료의 기본물성을 조사하기 위하여 BET 장치(Micrometric ASAP 2010)을 이용하여 비표면적, 세공용적, 세공경 분포 등을 측정하였고, FE-SEM(Hitachi S-900)을 이용하여 ACF의 표면 형상을 관찰하였다.

2.2. 시험용 cell 제작

본 연구에 사용된 수용성 전해질로는 30 wt %의 H₂SO₄, 7.5N-

NaOH, 7.5N-KOH을 사용하였으며, KOH-NaOH-LiOH(total 7.5 N)의 조합전해질을 이용하여 단일성분의 전해질과의 충방전 거동의 차이를 조사하였다.

시험용 cell 조립은 실제 capacitor와 비슷하게 제작하기 위하여 Figure 1과 같이 제작하였다. 분극성 전극으로 사용되는 ACF를 2.5×2.5 cm로 절단하여 전해액에 침적후, 진공건조기에서 12시간 동안 진공상태로 방치하여 ACF 세공내에 있는 기포를 제거한 후, 전해액의 양이 ACF 무게의 2배가 되도록 조절하여 사용하였다. 집전체로는 두께 18 μm의 Ni-foil(3×3 cm)을 사용하였으며, 분리막(separator)은 3.5×3.5 cm 크기인 propylene 부직포(SciMat Co., 영국)를 사용하였고, 집전체간의 단락을 방지하기 위하여 집전체보다 약간 크게 하였다. 전해액의 누출과 증발을 방지하기 위하여 acryl plate(5×5 cm)의 테두리에 에폭시 수지(epoxy resin)를 바른 다음 각부품을 적층하고 1000 psi의 압력으로 압착하여 에폭시 수지가 완전히 경화된 후 cell test를 행하였다.

2.3. Cell test

상기와 같은 방법으로 제작된 시험용 cell의 충방전특성을 조사하기 위하여 미국 Abin사의 Capacitor Cycle Test System(MSP-2043)을 이용하여 6.25 mA(1 mA/cm²)로 0.8 V까지 충전한 뒤 6.25 mA(1 mA/cm²)의 전류로 정전류 방전을 수행하여 방전거동시의 전압변화를 관찰하였다. 방전시의 종지전압은 0.1 V로 하였고, 정전류방전의 계산은 정전류 방전시의 방전시간에 따른 방전전압의 변화로부터 아래의 식으로 산출하였다.

$$C = (I \times \Delta t) / \Delta V$$

여기서, C는 축전용량, I는 방전전류, Δt는 방전시간의 변화, ΔV는 방전시간에 따른 전압의 변화이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비표면적 및 세공경의 영향

Figure 2에 KOH-조합 전해질을 사용하여 6.25 mA로 0.8 V까지 정전류 충방전시의 전압변화를 다섯 번째 cycle까지 나타내었다. 첫 번째 충전시 0.8V까지 도달하는데 많은 시간이 소요되며, 두 번째 cycle에서부터는 충방전 거동이 안정되는 것을 알 수 있다. 이것은 본 실험의 모든 cell test에서 공통적으로 나타난 현상으로 첫 번째 cycle의 충전시 집전체로 사용된 Ni-foil의 표면에 KOH에 의한 산화피막이 생성되기 때문으로 보고되어지고 있다 [11]. KOH와 같은 강알칼리를 전해질로 사용하고 Ni-foil을 집전체로 사용할 경우 나타나는 현상으로 알려져 있으며, 전해질을 KCl과 같은 중성염을 사용하거나 또는 전도성 고무나 carbon sheet 등을 집전체로 사용할 경우에는 이와 같은 현상이 발생하지 않는 것으로 알려져 있다. 그러나 Ni-foil의 표면에 산화피막이 생성되면 전해액의 분해전압이 높아지기 때문에 장점으로 작용하기도 한다[11].

Figure 3에 CH900 series의 비표면적과 평균 세공경에 의한 비

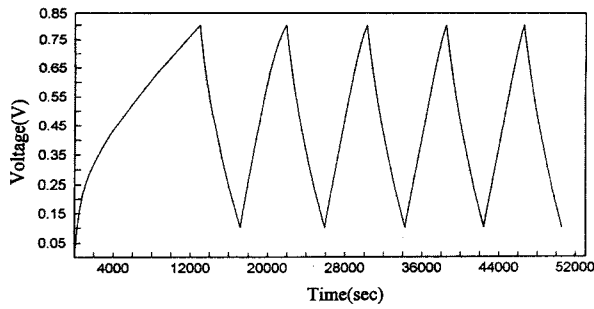


Figure 2. Constant current charge-discharge curves from the first cycle to 5th cycle (electrode: CH900-20, electrode area: 6.25 cm², electrolyte: KOH-mix, charge/discharge current: 6.25 mA).

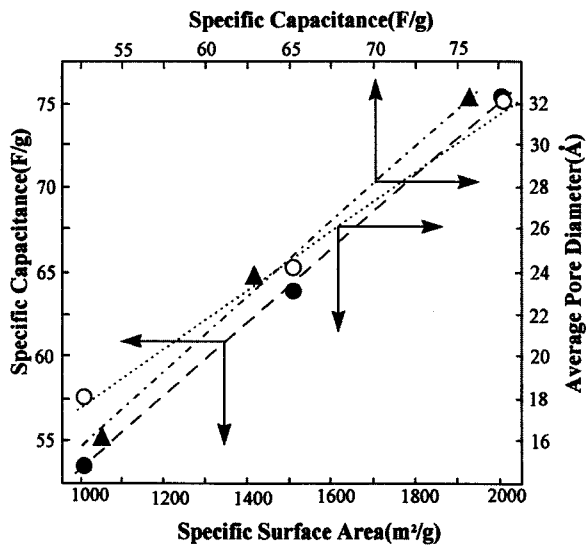


Figure 3. Specific capacitance vs. specific surface area vs. average pore size of CH900 series (electrode area: 6.25 cm², electrolyte: KOH-mix, charge/discharge current: 6.25 mA).

축전용량의 변화를 나타내었다. 비축전용량은 비표면적과 평균 세공경이 증가함에 따라 직선적으로 증가함을 알 수 있고, Figure 3에 나타난 것처럼 비표면적 증가에 의한 평균세공경의 증가속도, 비표면적 증가에 의한 비축전용량의 증가속도, 평균세공경의 증가에 의한 비축전용량의 증가속도가 서로 엇비슷함을 알 수 있다. CH900 series 중 비표면적이 가장 큰 CH900-25(비표면적 2500 m²/g)이 Kuraray Chem. Co.에서 몇년전부터 생산을 중단했기 때문에, 본 연구에서는 축전용량의 변화에 대해 측정해보지 못했지만, 일본탄소재료학회에 발표된 논문들에 의하면 전극의 비표면적이 2000 m²/g 이상이 넘어가면 더 이상의 축전용량의 증가는 보이지 않는 것으로 보고되어져 있고, 그 이유는 전극의 비표면적이 2000 m²/g 이상이 넘어가기 시작하면 mesopore에 의한 비표면적의 증가에 한계가 있기 때문으로 알려져 있다[15,16].

Figure 4(a), (b), (c)는 FE-SEM으로 CH900-10, 15와 20의 표면을 20만배로 관찰한 사진으로, 20 Å 이하의 미세공(micropore)은 직접적으로 관찰되지는 않지만, 500 Å 이상의 macropore 들은 쉽게 관찰할 수 있었으며, 비표면적이 커질수록 세공의 크기가 확연히 커져가는 사실을 확인할 수 있다. 즉, CH900-10 < 15 < 20의 순으로 세공의 크기가 큰 것을 쉽게 관찰할 수 있다. Figure 5에 CH900 series의 세공경 분포를 나타내었다. 여기에서도 비표면적이 큰 것일수록 세공경 분포가 mesopore 영역 쪽으로 이동하고 있

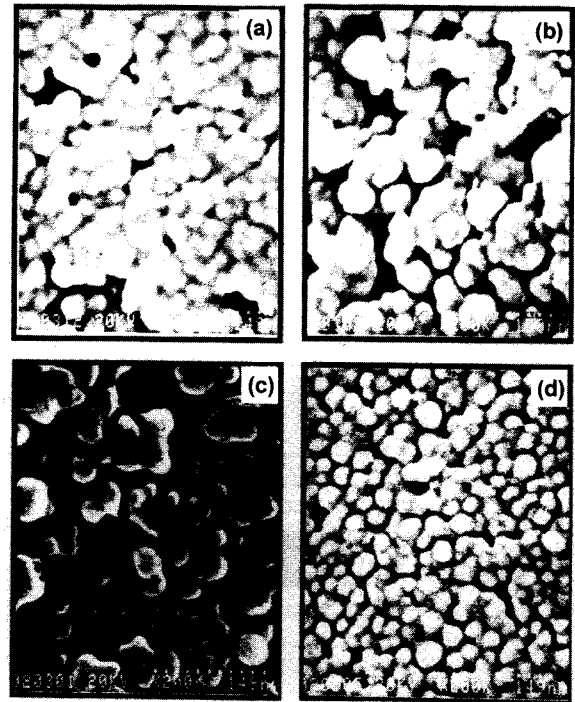


Figure 4. FE-SEM photographs of ACFs: (a) CH900-20, (b) CH900-15, (c) CH900-20, (d) CH900-20/1200.

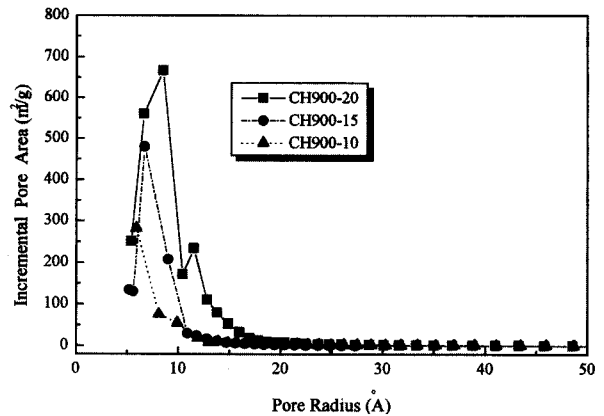


Figure 5. Pore size distributions of CH900 series.

음을 알 수 있다.

이와 같이 ACF의 비표면적과 세공경의 크기는 전기이중층 캐패시터의 비축전용량에 커다란 영향을 미치고 있음을 명확히 알 수 있다. 전극의 비표면적과 세공경의 크기가 직접적으로 비축전용량에 영향을 미치는 이유는 다음과 같이 생각할 수 있다.

전극에 외부에서 전압을 인가시켜 주면, 전극표면에 양(+) 또는 음(-)전하들이 하전되어 정렬하고 이 전극전하가 중화되도록 용액 내에 같은 양만큼의 반대전하를 가지는 전해질 이온들이 정렬하여 전기이중층을 형성하게 되는데, 전해질의 금속이온은 일반적으로 수용액 중에서 수화(hydrated)되어 수화 이온반경을 가지게 된다. 수화된 이온들이 전극표면에 많이 흡착될 수록 큰 축전용량을 얻을 수 있기 때문에 전극의 비표면적이 직접적으로 비축전용량에 영향을 미치게 되고, 또한 수화된 이온이 전극표면에 보다 가까이 접근할 수 있어야 큰 축전용량을 얻을 수 있게 된다. 따라서 수화된 이온들이 다공성 전극의 세공내부로 입출입이 자유로울 수 있

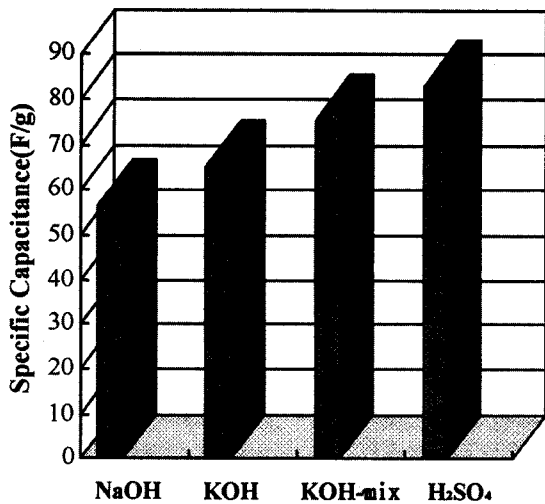


Figure 6. Specific capacitance for various aqueous electrolytes (electrode: CH900-20, electrode area: 6.25 cm², charge/discharge current: 6.25 mA).

을 정도로 세공이 커야 큰 축전용량을 발현하게 된다. 수화된 이온들의 크기는 보통 6~7.6 Å 정도이기 때문에 15 Å 정도의 micropore에서도 용량발현이 가능하나, 일반적으로 최대한의 축전용량을 나타내는 전기이중층의 형성 두께(inner Helmholtz plane와 outer Helmholtz plane 포함)는 수용성 전해질의 경우 13 Å 정도로 전기이중층이 최대한 효과적으로 형성되려면 26 Å 이상의 세공이 필요한 것으로 알려져 있다[4,17,18]. 더욱이 유기전해질의 경우에는 전해질 이온들이 수용성 전해질 이온의 크기보다 크므로 전기이중층의 두께는 더욱 증가한다. 수용성 전해질의 경우 상온에서는 20 Å 이하의 미세공도 상당히 용량발현에 기여하나 기온이 영하로 내려가게 되면 20 Å 이하의 미세공에는 수화된 이온들의 진입이 어려워 축전용량이 급격히 저하하는 것으로 또한 알려져 있다[19,20]. 그러나 세공이 너무 크게 되면 이온들이 탈착되기 쉬워 오히려 흡착량이 감소하게 되고 축전용량도 따라서 저하하게 된다. 따라서 30~50 Å 정도의 세공이 집중적으로 분포되어 있는 ACF가 최적의 전극소재로 여러 연구자들에 의해 보고되고 있다[4, 17-20].

분말상의 활성탄소를 전극으로 사용할 경우에는 micropore 이외에 external pore의 비표면적도 상당히 중요하나, 본 연구에서 사용한 것과 같은 섬유상의 활성탄소(ACF)는 분말상과 가장 큰 차이점이 세공의 형성과정과 세공발달 형태로 ACF의 경우는 모든 세공들이 섬유표면에 직접 개공되어 있지만, 분말상의 경우는 macropore가 먼저 생성된 후 mesopore(or transitional pore)가 형성되고 micropore는 mesopore를 통해 발달하기 때문에 external pore 특성이 중요하다. ACF의 경우는 external pore 특성을 고려하지 않아도 된다는 장점이 있다[21-23].

3.2. 전해질종에 따른 영향

전해질의 종류 또한 축전용량에 커다란 영향을 미치게 되므로, 이에 대한 실험을 H₂SO₄, NaOH, KOH, KOH-조합 전해질을 사용하여 조사하였고 그 결과를 Figure 6에 나타내었다.

전기전도도가 가장 큰 H⁺ 이온을 함유한 H₂SO₄이 가장 큰 비축전용량을 나타내었고, 같은 알칼리 전해질인 NaOH와 KOH는 같은 농도에서 KOH가 더 큰 비축전용량을 가지는 전해질임을 알 수 있었다. 이것은 Table 2에 나타난 것처럼 K⁺ 이온이 전기전도도 및 이온 이동도(ion mobility)가 Na⁺ 이온 보다 큰 반면, 수화된

Table 2. Ionic Mobilities and Limiting Equivalent Ionic Conductances Used as Electrolytes

Cation	Ionic mobility (m ² s ⁻¹ V ⁻¹)	λ ₀ ⁺ (Scm ² equiv ⁻¹)	Anion	Ionic mobility (m ² s ⁻¹ V ⁻¹)	λ ₀ ⁻ (Scm ² equiv ⁻¹)
H ⁺	36.30×10 ⁻⁸	349.8	OH ⁻	36.30×10 ⁻⁸	198.3
K ⁺	7.62×10 ⁻⁸	73.5	SO ₄ ²⁻	36.30×10 ⁻⁸	80.0
Na ⁺	5.19×10 ⁻⁸	50.1			
Li ⁺	4.01×10 ⁻⁸	38.6			

λ₀: limiting equivalent ionic conductances

Table 3. Conductances of Electrolytic Solutions Dependence on Various Mixing Ratio of Electrolytes

Mixing ratio			Conductance (mS/cm)	Resistance (Ω · cm)
KOH (mol/L)	NaOH (mol/L)	LiOH (mol/L)		
0.85	0.05	0.1	7.035	142.10
0.85	—	0.15	10.230	99.53
0.80	0.1	0.1	7.005	141.90
0.75	0.25	—	10.12	98.83
0.75	0.20	0.05	6.956	143.30
0.75	0.15	0.1	7.085	141.20
0.70	0.2	0.1	11.360	88.07
0.65	0.25	0.1	7.010	142.70
0.65	0.2	0.15	6.920	144.50
0.60	0.2	0.2	6.915	144.40
0.55	0.2	0.25	6.830	146.45

이온반경은 K⁺ 이온이 3.3 Å으로 3.6 Å인 Na⁺ 이온보다 더 작기 때문에 KOH가 NaOH보다 전기이중층 캐패시터의 전해질로 더 적합하다는 것을 알 수 있다. H₂SO₄의 경우는 집전체인 Ni-foil을 부식시키기 때문에 시간이 경과함에 따라 축전용량이 급격히 저하하는 단점이 있다. 따라서 H₂SO₄를 전해질로 사용할 경우는 산에 부식되지 않는 집전체인 전도성 고무나 carbon sheet를 사용해야 할 것이다.

전해질 조성시 유기성의 경우는 여러 유기용매를 혼합하여 사용하는 것이 일반적으로 알려져 있으나, 본 연구와 같이 여러 전해질을 혼합하여 사용한 경우는 수용액계와 비수용액계를 망라하여 선행 연구들이 거의 없다. 따라서 본 연구에 사용한 조합 전해질 KOH, NaOH, LiOH의 혼합비에 따른 전해액의 전기전도도를 측정하여 Table 3에 나타내었다. 각각의 혼합 전해질 용액의 전체농도가 1 mol/L가 되도록 하고 KOH가 주성분이 되도록 하여 전해액을 조성 후 각각의 전기전도도를 측정하였다. 여러 혼합비를 중 본 연구에서 사용한 조성비(KOH:NaOH:LiOH = 7:2:1)와 같은 혼합비율에서 전기전도도가 가장 좋은 전기전도도를 나타내었다. 조합 전해질이 좋은 충방전 거동을 보이는 것은 높은 전기전도도와 수화된 이온들이 aggregation 되는 것을 다수의 전해질을 혼합해 줌으로써 aggregation이 억제되어 수화된 이온들이 전극의 세공에 쉽게 진입하는데 도움을 주는 것으로 사료된다.

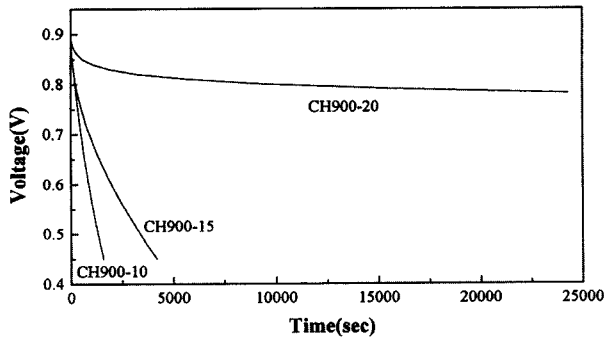


Figure 7. Self-discharge characteristics of electric double layer capacitors with CH900 series used as polarized electrodes (electrode area: 6.25 cm², electrolyte: KOH-mix, charge current: 6.25 mA).

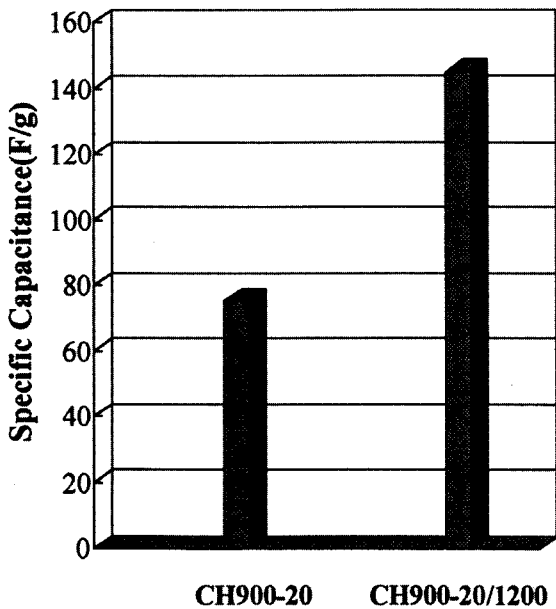


Figure 8. Heat-treatment effect at 1200 °C for 1 hr on specific capacitance (electrode area: 6.25 cm², electrolyte: KOH-mix, charge/discharge current: 6.25 mA).

3.3. 자기방전(self-discharge)

자기방전은 전극면적과 분리막의 기공율과 관계가 있는 것으로 여러 연구자들에 의해 보고되어 지고 있다[12]. 보고에 의하면 전극면적과 분리막의 기공율이 작을수록 자기방전 특성이 개선된다고 한다. 또한 자기방전 특성은 누설전류와 아주 밀접한 상관관계가 있는 것으로 알려진다. 즉, 자기방전의 주요 요인은 전극으로부터 유리된 탄소의 미립자가 영동(泳動) 또는 대류(對流)에 의해 분리막을 통과하여 반대편 쪽의 전극과 단락을 일으켜 전하가 소멸하는 것이 주요원인인 것으로 분석된다[13].

Figure 7에 CH900 시리즈의 자기방전 특성을 나타내었다. 0.9 V 까지 충전하여 0.45 V까지의 초기 충전전압이 반으로 감소할 때까지의 자기방전을 측정하였다. 측정결과 비표면적이 커질수록 좋은 자기방전 특성을 나타내었다. CH900-10은 0.45 V까지 1600초만에, CH900-15는 4200초만에 자기방전되나, CH900-20의 경우는 0.45 V 이하로는 자기방전에 의해 전압이 강하하지 않는다. 이것은 비표면적이 적은 것일수록 단위면적당 무게(충전밀도)가 크기 때문

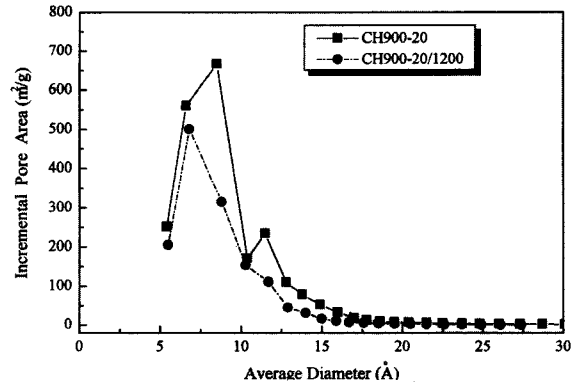


Figure 9. Pore size distributions of CH900-20 and CH900-20/1200.

에, cell 조립시에 1000 psi의 압력으로 압착하면, 많은 기계적 응력을 받게 되어 다량의 탄소 미립자들이 발생하게 되고 이것이 분리막에 박혀서 단락을 일으켜 누설전류가 많이 발생하기 때문에 생각된다. 따라서 cell 조립시 내부저항을 줄이기 위해 압착시 적정 압력을 고려해야 할 것으로 사료된다. 적정 압착압력은 cell의 내부 저항과 자가방전 특성의 측정으로부터 산출이 가능할 것이다.

3.4. ACF 후처리에 의한 효과

분극성 전극으로 가장 좋은 성능을 나타내었던 CH900-20을 Ar 분위기하의 1200 °C에서 1시간 동안 열처리 후 cell test를 행한 결과, 처리전의 비축전용량이 75F/g에서 처리후 145F/g으로 비축전용량이 2배 정도 크게 증가한 것을 알 수 있다(Figure 8).

열처리 전후의 비표면적을 측정해본 결과, 열처리 전의 비표면적이 2000 m²/g에서 열처리 후의 비표면적이 1680 m²/g로 비표면적이 320 m²/g 정도 감소했음을 알 수 있었다. 또한, 열처리 전후의 표면형상 변화를 FE-SEM으로 비교관찰한 결과(Figure 4(d)), 열처리에 의해 확연히 세공경이 축소하였음을 확인할 수 있었고, Figure 9에 세공경 분포를 나타낸 것처럼 열처리에 의해 비표면적이 감소하면서 세공경 분포가 micropore 쪽으로 이동했음을 확인할 수 있었다. 열처리에 의해 비표면적과 세공의 크기가 감소했음에도 불구하고 비축전용량이 2배 정도 증가한 것은 전극소재의 물성중에서 비표면적과 세공경 이외에 캐패시터의 비축전용량에 큰 영향을 미치는 다른 중요한 인자(factor)가 있음을 암시한다. 본 연구에서 분극성 전극으로 사용한 일본 Kuraray chem. Co.의 페놀계 ACF, CH900 series를 300~1200 °C에서 열처리하여 전기전도도와 ESR 분석을 행한 Kuriyama[14]의 보고에 의하면 열처리 전의 전기전도도는 비표면적이 1000 m²/g인 CH900-10이 10Sn/cm 정도의 전기전도도를 가지나 비표면적이 2000 m²/g인 CH900-20의 전기전도도는 30 Sn/cm 정도로 비표면적이 커질수록 전기전도도 역시 증가하며, 열처리를 한 경우는 1000 °C까지는 절연체적인 특성이 강하나 1200 °C 이상에서 열처리를 하게되면 전기전도도가 크게 증가하여, 상온에서도 금속에 가까운 정도의 전기전도도를 갖는 것이 확인되었다. 따라서 열처리에 의해 비표면적과 세공의 크기가 감소했음에도 불구하고 비축전용량이 2배 정도 증가한 것은 ACF의 전기전도도의 증가에 기인한 것으로 사료되며, ACF가 캐패시터의 분극성 전극으로 사용될 때, 비표면적과 세공의 크기 이외에도 전기전도도가 매우 중요한 특성이라는 사실을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 본 저자 등이 활성탄 분말을 가지고 실험한 경우에 더욱 더 분명하게 나타났다. 활성탄 분말의 경우는 결합제를 사용하여 극판을 제조하여야 하는데 일반적으로 사용되는 PVDF, PTFE와 1000 °C 이상에서 열처리하면 탄소가 전환되면서 동시에 결합제 역할을 해줄 수 있는 고분자를 선택하여 3가지 결합제에

Table 4. The Changes of Some Properties of CH900-10 by CO₂ Activation at 900 °C

Activation Time (min)	Burn-off (wt %)	BET Surface Area (m ² /g)	Mesopore Area (m ² /g)	Average Pore Size (Å)	Pore Volume (cc/g)
0	—	1000	32	18.0	0.22
20	7.1	1168	255	19.9	0.51
40	29.6	1219	268	20.3	0.54
60	61.0	1460	331	21.0	0.62

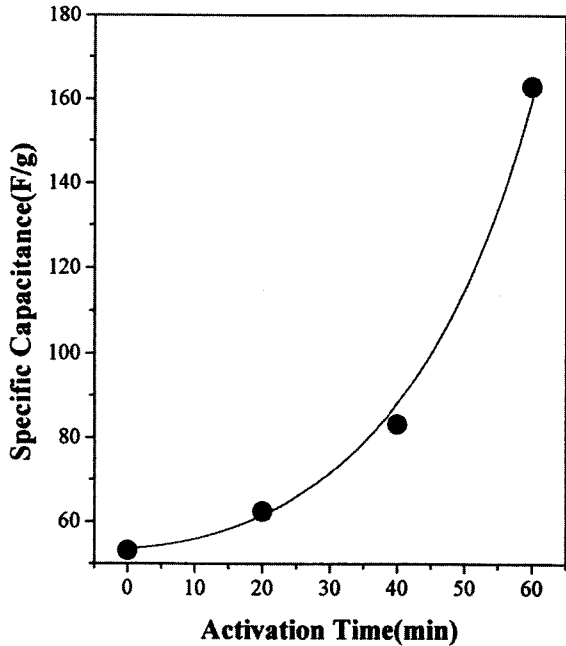


Figure 10. Specific capacitance variations for activation time in CO₂ activation of CH900-10 at 900 °C (electrode area: 6.25 cm², electrolyte: KOH-mix, charge/discharge current: 6.25 mA).

있어서, 동일한 활성탄소 분말을 이용하여 극판제조 후 동일조건에서 cell test한 결과, 1000 °C 이상에서 열처리하여 탄소로 전환된 결합제를 사용한 경우는 열처리 후에 ACF와 같이 비표면적은 줄었으나 극판자체의 전기전도도가 급격히 증가하며, 비축전용량이 PVDF 또는 PTFE 결합제를 사용한 경우보다 최고 5배 이상 비축전용량이 증가하는 것을 알 수 있어 전극의 전기전도도가 비표면적과 세공의 크기 이상으로 중요하다는 것을 알 수 있었다[24].

CH900 시리즈 중에서 가장 비표면적과 세공경이 작고 가장 적은 비축전용량을 보이는 CH900-10을 CO₂ 분위기하의 900 °C에서 후활성화 하여 cell test를 행한 결과 매우 흥미로운 사실을 알 수 있었다. Table 4에 후활성화에 의한 간단한 특성치의 변화를, Figure 10에 후활성화 시간에 따른 비축전용량의 변화를 나타내었다. 활성화 시간이 증가할수록 비축전용량이 급격하게 증가하는 것을 알 수 있는데, 이것은 Table 4에 나타난 것처럼 후활성화에 의해 비표면적, 세공경 및 20 Å 이상의 mesopore에 의한 비표면적 등이 증가가 비축전용량의 증가에 일정부분 기여했음을 알 수 있다. 더욱 흥미로운 것은 Figure 11에 나타난 것처럼 CH900 시리즈의 비표면적 증가에 의한 비축전용량의 증가보다, CH900-10의 CO₂ 후활성화에 의한 비표면적의 증가에 따른 비축전용량의 증가가 매우 크다는 것을 알 수 있다. 1400 m²/g(CH900-10의 CO₂ 후활성화)과 1500 m²/g(CH900-15)으로 비슷한 비표면적을 가지는

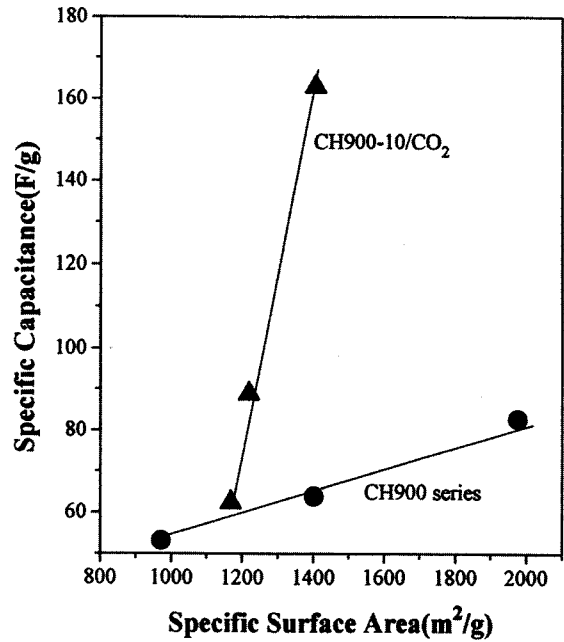


Figure 11. Specific capacitance variations for CH900 series and CH900-10 ACF with CO₂ activations (electrode area: 6.25 cm², electrolyte: KOH-mix, charge/discharge current: 6.25 mA).

것끼리 비축전용량을 비교해 보면, CO₂ 후활성화에 의한 경우가 2.5배 정도 큰 것을 알 수 있다. Figure 12에 CO₂ 후활성화에 의한 세공경 분포를 나타내었다. 활성화 시간이 증가함에 따라 비표면적 증가분이 커지면서 세공경이 약간 큰 쪽으로 이동하였으나, 전체적으로 커다란 변화는 없었다. 이러한 사실은 CO₂ 후활성화에 의한 비표면적, 세공경, mesopore에 의한 비표면적의 증가만으로는 비축전용량의 급격한 증가에 대한 충분한 설명이 되는 어려운 부분이다. 따라서 CO₂ 후활성화시에 열처리도 동시에 수반되기 때문에 전기전도도의 증가도 상당한 역할을 한 것으로 생각한다. 이 부분은 초고용량 캐패시터의 전극개발에 중요한 실험적 사실로 차후 면밀한 분석과 조사를 할 예정이다.

3.5. Cycle life Test

Figure 13에 가장 좋은 성능을 나타냈던 CH900-20의 1200 °C 열처리 전후의 cell test에서 연속 충방전 횟수에 따른 방전용량의 변화를 3만회까지 나타내었다. 1200 °C 열처리 전의 CH900-20 전극의 경우는 초기(10회) 방전용량이 75F/g에서 1000회부터는 85F/g으로 비축전용량이 10F/g 정도 증가한 것을 알 수 있다. 그러나 1000회 이상의 충방전에서는 거의 방전용량의 변화가 없음을 알 수 있다.

1200 °C에서 열처리를 한 경우는 10회째의 방전용량이 117F/g이

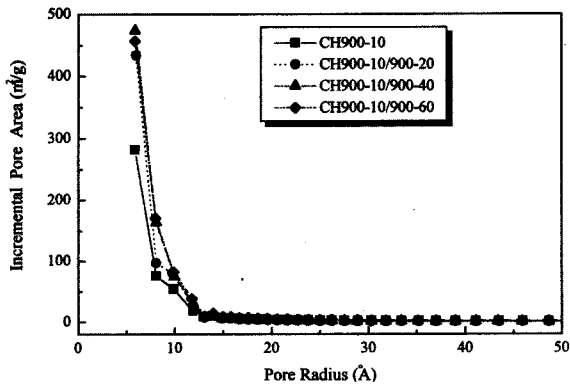


Figure 12. Pore size distributions of CH900-10 dependence on CO₂ activation times at 900 °C.

었으나 1000회부터는 급격히 증가하여 3000회에서 최대 162F/g으로 초기 방전용량에 비해 약 50F/g 정도 크게 증가하나, 3000회 이상에서는 서서히 감소하는 경향을 나타내며, 10000회 이상에서 부터는 145F/g으로 일정한 방전용량을 나타내기 시작함을 알 수 있다.

초기에 충방전 횟수가 반복됨에 따라 방전용량이 증가하다가 어느 정도의 충방전이 반복된 후에는 방전용량이 일정하게 나오는 것은, 전기이중층 캐패시터에서는 일반적인 현상인 것으로 알려져 있다. 이것은 cell 조립시 ACF를 전해액에 함침후 12시간 동안 진공상태에서 ACF 세공내에 있는 기포를 제거하고 조립하여도 미세공(micro pore)까지는 전해액이 미처 침투하지 못하다가 충방전이 반복됨에 따라 이온의 이동통로가 개통되는 것으로 사료된다.

3만회의 연속 충방전 후에도 방전용량의 변화가 없는 아주 높은 충방전 효율과 긴 사용수명(life time)을 나타내는 것은 이차전지에서는 찾아 볼 수 없는 전기이중층 캐패시터만의 특성이라 할 수 있다. 이는 전기이중층 캐패시터의 충방전에서는 고체 전극표면과 전해질의 계면에서 전기화학적 산화반응이 발생하지 않고, 단지 전극표면에 이온의 흡착에 의해서 전하가 충전되며, 방전시에는 흡착된 이온이 탈착됨으로 이와 같이 충방전 효율이 높고 사용수명이 길다고 할 수 있다.

4. 결 론

수용성 전해질과 ACF를 분극성 전극으로 이용한 전기이중층 캐패시터의 충방전 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) ACF의 비표면적과 세공의 크기가 전기이중층 캐패시터의 비축전용량에 커다란 영향을 미치고 있음을 확인하였다.
- 2) 분리막은 전기이중층 캐패시터의 자기방전 특성에 많은 영향을 미치고 있음을 알 수 있고, 자기방전 특성의 개선을 위해서는 탄소미립자가 통과할 수 없을 정도의 균일한 기공을 가진 분리막의 선정과 cell 조립시에 적정 압착압력을 가해야 할 것으로 밝혀졌다.
- 3) 전해질은 H⁺ 이온을 함유한 H₂SO₄이 가장 좋은 축전용량을 나타내었으나 부식 등의 문제점과 이에 따른 사용수명 등의 문제점을 고려하면, 실용화에 있어서는 우수한 충방전 거동을 나타낸 KOH-조합 전해질이 적당할 것으로 사료된다.
- 4) 분극성 전극으로 사용되는 ACF를 탄화 또는 후활성화 등의 후처리에 의해 축전용량을 급격하게 증가시킬수 있음을 확인하였다. 향후 계속적인 ACF 물성변화에 대한 실험과 분석으로 초고용량 캐패시터용 활성탄소의 개발에 중요한 자료가 될 것이다.
- 5) 3만회까지의 연속 충방전 실험에서 전기이중층 캐패시터는 2차전지에서는 찾아 볼 수 없는 매우 높은 충방전 효율과 긴 사용

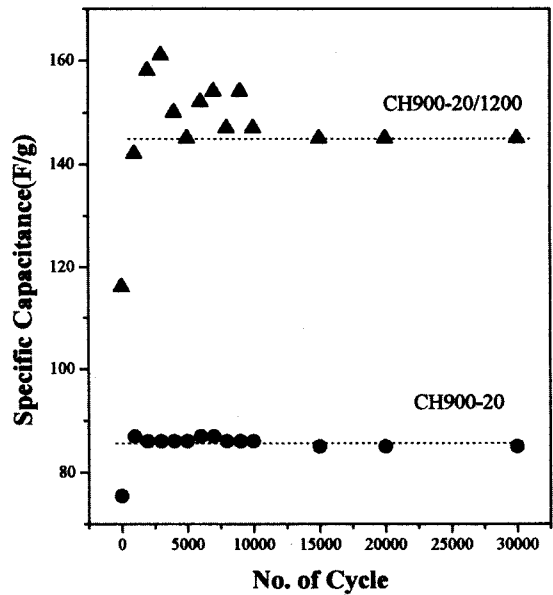


Figure 13. Cycle life time test of specific capacitance for CH900-20 and CH900-20/1200 ACF electrodes (electrode area: 6.25 cm², electrolyte: KOH-mix, charge/discharge current: 6.25 mA).

수명(life time)을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1539 (1991).
2. D. Zogbi, in *Proc. 6th Intern. Symp. on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, pl, Florida, USA (1996).
3. B. E. Conway and J. R. Miller, "Fundamentals and Applications of Electrochemical Capacitors", 49, Electrochem Soc. Inc., Quebec (1997).
4. I. Tanahashi, A. Yoshida, and A. Nishino, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3052 (1990).
5. I. Tanahashi, A. Yoshida, and A. Nishino, *Carbon*, **28**, 477 (1990).
6. J. Rispon and S. Gottesfield, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1960 (1984).
7. T. R. Jow and J. P. Zheng, in *Proc. 5th Intern. Symp. on Electrochemical Capacitors*, F. D. Delinckand M. Tomkiewicz(ed.), 50, Chicago, USA (1995).
8. A. A. Syed and M. Dinesan, *Talanta*, **38**, 815 (1991).
9. E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, and C. Tsimitavis, *Synthetic Metals*, **36**, 139 (1990).
10. S. P. Wolsky and R. S. Wissoker, "The Intern. Tech. and Market Study of Electrochemical Capacitors", 58, Florida Educational Seminars, Inc., Florida (1994).
11. A. Kanai, Ph. D. Dissertation, Shinshu Univ., Nagano, Japan (1993).
12. T. Saito, J. Tabuchi, Y. Kibi, and K. Sato, *NEC 技報*, **46**, 89 (1993).
13. T. Saito, Y. Kibi, M. Kurata, and Y. Yokono, *NEC 技報*, **47**, 91 (1994).

14. K. Kuriyama, *Tanso* (炭素), **155**, 282 (1992).
15. 前田崇志, 第22會 日本炭素材料學會 年會要旨集, 234 (1995).
16. 前田崇志, 第23會 日本炭素材料學會 年會要旨集, 322 (1996).
17. B. Kastening and S. Sprinzig, *J. Electroanal. Chem.*, **214**, 295 (1986).
18. 西村, 第6會 日本吸着學會 研究發表會 講演要旨集, 52 (1992).
29. 西野 敦, 炭素, **132**, 57 (1988).
20. 吉田昭彦, 機能材料, 1989年 2月号, 33 (1989).
21. N. Ishizaki, *Science and Technology*, **59**, 171 (1985).
22. B. H. M. Billinge and M. G. Evans, *J. Phys.-Chem. Biol.* **81**, 779 (1984).
23. 유승곤, 화학공업과 기술, **12**, 6 (1994)
24. 김종휘, 안계혁, 김태환, 응용화학, **2**, 905 (1998).