

카본물질의 캐패시턴스에 대한 전처리효과 연구

이재경*, 주오심¹, 정광덕¹, 정연수
 서울시립대 화학공학과, KIST 나노환경 연구센터¹
 (worudlee@daum.net*)

The study on capacitance of carbon materials by acid treatment

Jae-Kyoung Lee*, Oh-Shim Joo¹, Kwang-Deog Jung¹,
 Yonsoo Chung
 Dept. of Chemical Engineering, University of Seoul,
 Eco-Nano Research Center, Korea Institute of Science and Technology¹,
 (worudlee@daum.net*)

서론

초고용량 캐패시터[1,2]는 전기화학시스템에서 전해질 내의 전극표면에서 형성되는 전기 이중층을 이용하여 에너지를 저장한다. 탄소재료[3]를 이용한 전극은 높은 전자 전도성과 넓은 표면적, 전기화학적 비활성과 용이한 성형 및 가공성의 특성을 갖는 전기화학적 에너지 저장장치의 전극으로 매력적인 물질이다.

초고용량캐패시터(전기화학적 캐패시터, 전기 이중층 캐패시터로 불림)의 전극 양단에 전위차가 가해지면 두 전극에 각각 전자와 (+)전하가 모이고 이로 인해 전해질내에서는 각각의 전극 주위에 그와 반대되는 전하의 이온들이 모여서 전기 이중층을 형성하면서 극성화한다. 초고용량 캐패시터 2차전지와 비교해서 긴수명과 짧은 충전시간,안정성 그리고 높은 전력을 갖는다.

활성탄소섬유 표면에는 여러종류의 관능기와 이중원소의 화학적 상태가 존재하는데 특히 산소에 의한 산화기가 표면의 전체 물성에 큰 영향을 미친다. 탄소전극표면에는 H, -COOH, =O, -OH, -CO 다양한 기능기가 위치하고 이로 인하여 전기모세관힘(electrocapillary force), 표면장력(surface tension), 잠김전위(immersion potential) 등의 전기화학적 매개변수들이 바뀌며, 탄소전극과 전해질 사이의 접촉에 영향을 미쳐서 탄소전극의 충방전 능력에 영향을 미치게 된다. 탄소의 표면 물성을 변화시키는 방법으로는 고온에서 산화성, 혹은 환원성 기체와의 반응을 통한 활성화, 질산 등 여러 종류의 산과의 반응을 통한 산화[3,4], 전기화학 반응 등을 통한 산화 등 여러 가지 방법을 통해 표면의 산화기를 조절하여 표면 물성과 축전용량을 조절할 수 있다. 관능기는 개질된 탄소표면으로 전해질의 접근을 최대화하는데 상당히 중요한 영향을 미친다.

실험

집전체인 탄소기판위에 탄소물질을 성장시키기 위한 촉매로 Ni 금속을 사용하였다. 0.05몰 Ni(NO₃)₂·6H₂O 수용액을 집전체 위에 분무한 후, 오븐에서 30분 동안 건조시켰다. Ni염이 담지된 집전체를 석영관 반응기에 넣고 알곤(100sccm)분위기에서 10℃/min 속도로 600℃까지 승온시킨 후 1h동안 유지한 후 100sccm의 H₂를 흘리면서 1h동안 유지하여 Ni산화물을 환원하였다. 환원후 600℃에서 C₂H₂(5sccm)과 H₂를(100sccm)을 흘려주면서 3분동안 탄소물질을 성장시켰다. 탄소기판위에 성장한 탄소물질중에 무정형 탄소를 정제하기 위해 500℃에서 Air(50sccm)를 흘리면서

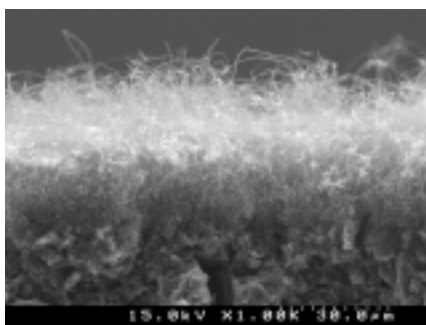
20min동안 유지하였다. 이렇게 얻어진 탄소물질 전극의 wettability를 증가시키기 위해 진한 황산과 과산화수소의 혼합물에서 처리한 후에 증류수로 세척하였다. SEM, TEM을 이용하여 탄소전극의 표면과 구조를 분석하였고, BET를 이용하여 비표면적을 측정하였다. 또한 CV(Cyclic Voltammetry)를 이용하여 전기화학적 특성을 분석하였다.

Capacitor 조립 및 충·방전 시험(Charge-discharge test)

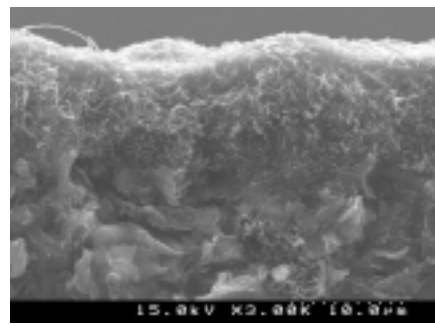
탄소기판에 탄소물질을 성장시키고, 탄소물질이 자라지 않은 기판 뒷면에 구리테이프를 붙인 두 개의 탄소전극 사이에 Separator를 고정시켜 이중층캐패시터(EDLC)의 단위셀을 구성하였다. Separator로는 pp (polypropylene)을 사용하였고, 1M H₂SO₄ 수용액 상에서 측정하였다. EDLC의 충방전에 따른 방전용량을 측정하기 위해 0 ~ 0.8 V 범위에서 0.8 ~ 1.2 mA/cm²의 정전류를 가해주어 수행하였다.

결과 및 토론

Ni염을 담지한 탄소기판을 석영관 반응기에 넣고 600°C에서 알곤 분위기에서 한 시간 동안 전처리 한 후 H₂ 분위기에 한시간 동안 촉매를 환원시켜 주었다. 그 후에 C₂H₂ 5ccm, H₂ 100scm을 3분 동안 흘려주면서 탄소기판 위에 탄소물질을 합성 하여 탄소전극을 만든 후 황산수용액과 과산화수소의 혼합물에 처리하였다. 얻어진 탄소물질 전극의 모폴로지와 전극에서의 탄소물질의 두께를 FE-SEM, TEM을 이용하여 분석하였다. Figure 1 (a)는 탄소기판위에 성장시킨 탄소물질의 SEM 사진이고 Figure 1의 (b)황산수용액과 과산화수소의 혼합물에 처리한 후의 SEM사진이다. Figure 1의 (a)에서 직경은 약 200nm이고 두께는 약 40 μ m인 탄소물질이 기판위에 합성되었음을 확인하였다. 그리고 Figure 1의 (a)에서 합성 직후 탄소물질 전극의 표면과 비교해, Figure 1의 (b)는 황산수용액과 과산화수소의 혼합물에 처리한 후의 카본 물질사이의 공간이 거의 없어 졌음을 알 수 있었고 전극에서 탄소물질의 두께도 대략 10 μ m로 75% 정도 감소되었음을 알 수 있었다.



(a)



(b)

Figure 1. FE-SEM photographs of as-grown carbon materials on a carbon sheet (a), and carbon materials treated in the mixed solution of sulfuric acid and hydrogen peroxide (b)

탄소기판위에 성장한 탄소물질의 구조를 알아보기 위해 TEM분석을 하였는데 탄소전극을 구성하는 물질은 속이 빈 직선형 또는 구부러진 튜브형태와 속이 비어있지 않은 필라멘트형태로 구성되어 있다. 탄소물질의 기공분포를 측정한 결과 산처리 후에 표면적으로는 큰 변화가 없이 기공의 크기가 커지는 것을 알 수 있었다.



Figure 2. TEM image of as-grown carbon materials on a carbon sheet

탄소기판위에 성장한 탄소물질의 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 CV(cyclic voltammetry, 순환 전압-전류법)이용하여 실험을 하였다. 측정을 위한 셀의 구성은 탄소물질전극을 작업전극, 백금선을 대전극 그리고 Ag/AgCl을 기준전극인 3전극계로 이루어졌다. 그리고 1M H₂SO₄ 수용액을 전해질로 사용하였다. Figure 3에서 전압 주사속도를 5, 10, 20mV/s로 변화시켰을 때 단면적 당 카본 물질에 의한 capacitive current가 약 2, 4, 12 mA로 증가함을 관찰하였다.

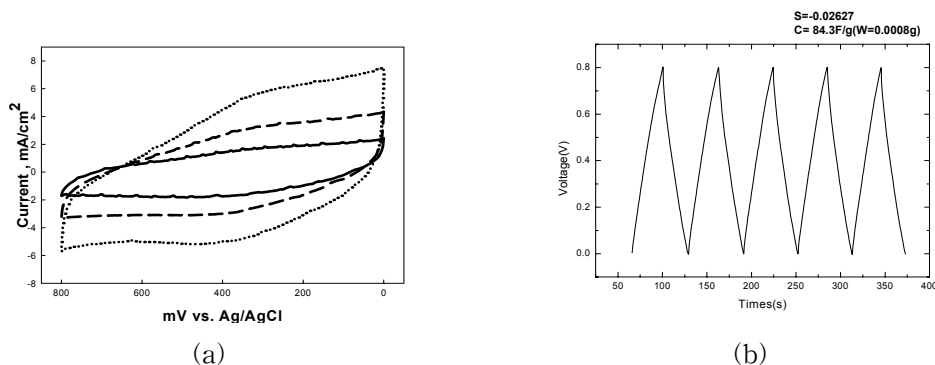


Figure 3. Cyclic Voltammogram depending on the scan rate of 5, 10, 20 mV/s(a), Charge-Discharge curve in 1.0M sulfuric acid (b)

충방전 테스트를 하기 위해서 Separator로는 pp(polypropylene)을 사용하였고, 1M H₂SO₄ 수용액을 전해질, 그리고 탄소물질 전극을 이용하여 셀을 조립한 후에 Automatic battery cycler(WonATech, WBCS 3000)장치를 이용하여 측정하였다. EDLC의 충방전에 따른 방전용량을 측정하기 위해 0~0.8V 범위에서 1.0~1.8mA의 정전류를 가해주어 수행하였다. Figure 3의 (b)는 충방전 테스트를 5회 수행한 결과이다. 비축전용량이 전처리를 하지 않았을 때 5~10F/g인데 비하여 전처리 후에 8~13배쯤 증가하여 81.5F/g을 얻었다.

결론

전극표면의 morphology 와 TEM 분석을 통해 전처리 전후에 탄소물질 전극의 표면적의 큰 변화 없이 기공의 크기가 커지는 것을 알 수 있었다.. BET 분석을 통하여 성장한 탄소물

질의 비표면적은 약 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었고 CV를 통하여 성장된 탄소물질 전극의 Capacitive Current는 주사속도가 5, 10, 20 mV/s로 증가함에 따라서 2, 4, 12mA로 증가하였다. EDLC 셀 제작을 통한 충방전 테스트에서 전처리를 했을 때 비축전용량이 8~13배쯤 증가하여 81.5 F/g의 capacitance 값을 얻었다.

참고문헌

- [1] B. E. Conway, Electrochemical supercapacitor: Scientific Fundamentals and Technological Applications, Kluwer Academic/Plenum Publishers New York 1999, Ch.2
- [2] S. T. Mayer, R. W. Pekala, J. L. Kaschmitter, J. Electrochem. Soc. 1993, 140, 446
- [3] E. Frackowiak, F. Béguin, Carbon, 39, 937
- [4] K. Jurewicz, E. Frackowiak. Modified carbon materials for electrochemical capacitors. Mol Phys Reports 2000, 27, 36