

슈퍼커패시터용 부분 결정성 활성탄

Partially Graphitic Activated Carbons for Supercapacitors

김목화 · 노광철 | Mok-Hwa Kim · Kwang Chul Roh

Energy & Environmental Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology,
101, Soho-ro, Jinju-si, Gyeongsangnam-do 52851, Korea
E-mail: rko@kicet.re.kr

1. 서론

세계적으로 신재생에너지 등 분산전원 및 전기자동차 시장이 급격하게 성장하고 화석 연료의 한계성과 지구 온난화 문제가 대두됨에 따라 효율적 에너지 사용과 기후변화 대응을 위한 고성능 에너지 저장 장치의 중요성이 커지고 있다. 특히 에너지 저장 시스템 중 슈퍼커패시터는 배터리와 달리 전극과 전해질 계면으로의 단순한 이온 이동이나 표면화학적반응에 의한 충전현상을 이용하여 급속 충전방전이 가능하고 높은 충전전 효율 및 반영구적인 수명 특성으로 부하응답 특성이 느린 신재생에너지 발전시스템에 전력과 부하전력 사이의 차이를 흡수 또는 방출함으로써 전력품질을 확보하는데 기여할 것으로 기대되고 있다.^{1,2}

슈퍼커패시터는 에너지를 저장하는 방법 및 구조에 따라 전극 표면과 전해질 계면에 생기는 전기 이중층을 이용한 대칭 구조의 전기이중층 커패시터(electric double layer capacitors), 급속 산화물 및 전도성 고분자의 표면에서의 산화/환원 반응을 이용한 유사 커패시터(pseudo capacitors)와 비대칭 구조의 리튬이온 커패시터(lithium ion capacitors) 및 하이브리드 커패시터(hybrid capacitors) 등으로 불리며 다양한 형태의 제품들이 최근 개발되고 있다. 현재 상업화 슈퍼커패시터의 주력은 이온과 전극 활물질의 물리적인 정전기적 흡/탈착에 의해서 에너지를 저장 및 공급하는 전기이중층 커패시터가 차지하고 있고, 이 때 사용되는 전극 활물질은 전기화학적으로 안정해야 하며 이온의 흡/탈착을 많이 시킬 수 있도록 높은 비표면적과 내화학적, 낮은 열팽창률, 높은 전기전도성의 이점을 가진 활성탄이 가장 많이 사용되고 있다. 이러한 전기이중층 커패시터는 많은 장점을 보유하고 있으나 에너지 밀도에서의 한계성을 지니고 있기 때문에 응용 분야 및 시장의 확대를 위하여 에너지 밀도 향상은 반드시 해결해야 할 문제라고 할 수 있다.³

현재 상용 활성탄은 목재, 야자수 및 석유계 피치 또는 코크스 등과 같은 원료가 사용되고 있고 수증기 및 알칼리 활성화 방법으로 탄소 내부의 기공 구조를 형성하고 있다. 탄소 소재의 활성화 공정을 통해서 형성된 다공성 네트워크 구조를 가진 활성탄은 미세(<2 nm), 메조(2-50 nm) 기공에 의해서 2,000 m²/g 이상의 표면적을 지니고 있다. 전기이중층 커패시터의 용량은 보통 활성탄의 비표면적에 비례하기 때문에 높은 비표면적을 갖는 것이 유리하나 대부분이 비결정질이고 sp³구조를 포함하고 있으며 기공이 증가할수록 전극 밀도가 감소하게 되고 기공 저항에 의해 이온 전도도 및 표면의 산소 등 다른 원자 때문에 전기 전도성이 감소하게 된다. 이를 극복하기 위하여 탄소오니온(carbononion)이나 풀러렌(fullerene)과 같은 0차원 탄소 물질에서부터 1차원 탄소

Author



김목화

2011 서울과학기술대학교 신소재공학과 (학사)
2013 연세대학교 신소재공학과 (석사)
2013-현재 연세대학교 신소재공학과 (박사과정)
2011-현재 한국세라믹기술원 학생연구원



노광철

1999 단국대학교 화학공학과 (학사)
2001 단국대학교 화학공학과 (석사)
2008 연세대학교 전기전자공학과 (박사)
2009-현재 한국세라믹기술원 책임연구원

나노튜브(carbon nanotube), 2차원 그래핀(graphene), 3차원 탄소물질인 카바이드 유도탄소(carbide derived carbon), 주형화된 탄소(template carbon)에 이르기까지 다양한 차원의 소재 연구가 상당히 진행되고 있다. 탄소오니언, 탄소나노튜브, 그래핀 등의 탄소나노소재는 비교적 낮은 비표면적에도 무게당 높은 용량을 나타내고 높은 전기전도도를 갖고 있어 출력 특성이 우수하지만 상대적으로 가격이 비싸고, 반도체와 금속 특성이 혼재되어 있기 때문에 실용적인 응용 면에서 한계가 있다. 따라서 고출력 특성을 유지하며 에너지 밀도를 향상 시키기 위한 새로운 탄소 구조를 갖는 것이 중요하다.^{3,4}

이에 본 특집에서는 출력 성능이 높으면서 에너지 밀도를 높이기 위한 방법으로 부분 결정성을 갖는 활성탄의 연구동향에 대해서 소개하고자 한다. 활성탄의 특성은 원료 물질과 전처리 및 활성화 방법 등의 공정 조건에 따라 물리적 특성이 달라지며 달라진 물리적 특성은 전기화학적 특성에도 영향을 미친다. 최근에는 불순물 함량이 적고 KOH, NaOH 등의 알칼리 활성화를 통해 제조된 활성탄의 사용량이 증가하고 있는 추세이기에 다양한 원료로부터 KOH 활성화를 통해

부분 결정성을 갖는 활성탄 소재에 대해 정리하고 향후 고출력/고용량 전기이중층 커패시터의 전극 소재 개발을 위한 연구 방향에 대해 논의하고자 한다.

2. 본론

2.1 슈퍼커패시터 원리 및 구조

슈퍼커패시터는 전극/전해질 계면 부근의 전기이중층에서 정전기적 인력에 의한 가역적 전하의 흡/탈착에 의해서 에너지를 저장하는 전기이중층 커패시터와 전극/전해질 계면에서의 가역적인 패러딕(faradic) 산화/환원 반응에 의해서 에너지를 저장하는 유사 커패시터로 나누어진다. 리튬 이온 커패시터 및 하이브리드 커패시터는 양극과 음극에 서로 다른 비대칭 전극을 사용함으로써 한쪽 극은 고용량 특성의 전극 재료를 사용하고 반대 극은 고출력 특성 전극재료를 사용하여 용량 특성을 개선하고자 한 것이다.¹

슈퍼커패시터의 구조는 그림 1과 같이 탄소 기반의 전극, 격리막, 전해질, 집전체로 이루어져 있으며 사용되는 전해질에 따라 수용성과 비수용성으로 구분되고 수용성 전해질의 경우 출력 특성은 높지만 작동 전압이 낮아 에너지밀도 특성이 낮고, 비수용성의 경우 저항특성은 다소 불리하지만 2.3~3 V의 작동 전압을 가지므로 에너지밀도가 높다. 전해액을 포함한 슈퍼커패시터의 특성을 결정하는 인자들은 전극의 전극 활물질 종류, 기공크기, 부피, 저항, 기계적 안정성 등이다. 위와 같은 다양한 인자 중 가장 크게 특성 향상을 야기시킬 수 있는 것은 탄소 기반의 전극 활물질 종류이며 대표적인 탄소 전극 재료는 활성탄, 탄소나노튜브, 그래핀 등이 있다.^{3,4}

2.2 부분 결정성 활성탄

전기이중층 커패시터의 용량을 높이기 위해서는 전극의 자체 저항을 줄이고 전극 활물질의 비표면적을 크게 할 필요가 있다. 따라서 다양한 탄소 재료들 가운데 활성탄은 표면에 미세기공이 열려있기 때문에 각각의 미세기공 내벽에 전기이중층을 형성할 수 있어 단위면적당 용량을 증가시킬 수 있기 때문에 가장 매력적인 전극 재료임에 틀림없다.

활성탄은 공정 변수 제어를 통해 기공이 잘 발달되고 높은 비표면적을 갖게 되어 높은 용량을 약속하지만 현실적으로는 전기 전도도, 표면 화학결합, 기공의 균일도 및 크기 분포 등 보다 다양한 변수들에 의해 전기화학적 특성이 결정되며, 최근 활성탄의 출력 특성을 유지하며 높은 용량을 발현하기 위해 부분적으로 결정성을 갖는 활성탄에 대한 연구가 진행되고 있다.

피치류의 소프트 카본을 원료 물질로 하여 결정성과 다공성 구조를 발달시킨 활성탄 소재가 보고되었다. 흑연화에 유

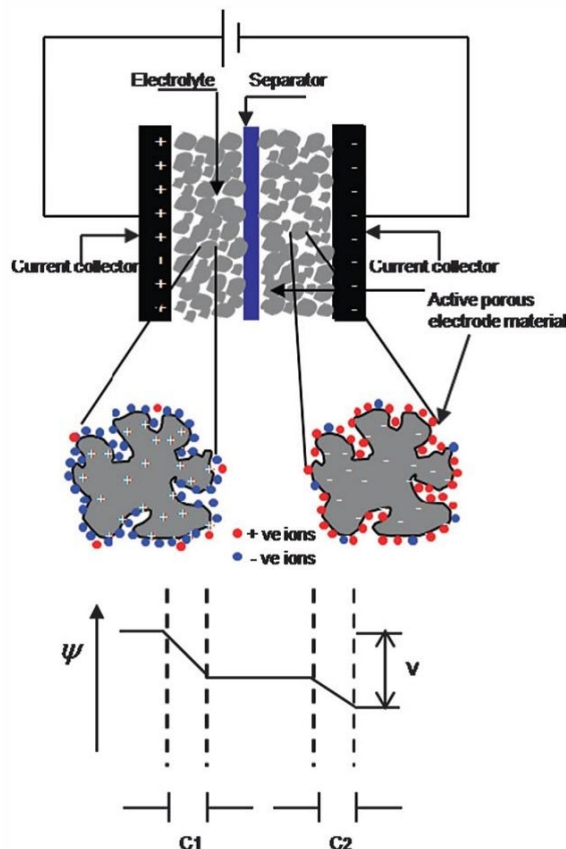


그림 1. 다공성 탄소 기반의 슈퍼커패시터 구조.² Reproduced with permission of Chem. Soc. Rev. Copyright (2009) The Royal Society of Chemistry.

리한 피치를 탄화하여 부분적으로 층간 구조를 발달시켜 결정성을 부여한 탄소에 KOH를 이용한 알칼리 활성화화를 진행하였다. 탄화에 의해 흑연화를 이룬 소재는 활성화 후 기공과 결정성이 공존하는 구조를 갖게 되며 이러한 구조 변화는 알칼리 활성화 과정에서 칼륨이 흑연 층간 사이에 삽입된 후 미세 폭발(microexplosion)을 통해 형성된 것이다.

이렇게 합성된 활성탄은 부분 결정성에 의해 전기이중층 형성과 이온의 삽입/탈리 과정이 수반된다. 이는 전기화학 활성화로 첫 사이클에서 풀 셀 기준 2.1 V에서 평탄 전위가 나타나고 해당 전위에서 전극의 층간 구조에 이온의 삽입/탈리가 일어나는 것으로 판단된다.

3전극 셀을 통해 확인 한 결과 양극은 리튬 메탈 대비 3.8 V, 음극은 1.7 V에서 평탄전위가 나타나며 첫 사이클 이후에는 관찰되지 않는다. 이러한 결과는 첫 사이클에서의 전기화학 활성화 이후 벌어진 층간 구조는 향후 이온이 접근하기 용이한 사이트로 사용되어 전기화학 활성화 이후 이온의 삽입/탈리가 연속적으로 이루어지는 것이 아니라 이온의 흡/탈착에 의해서만 에너지를 저장한다는 것을 나타낸다. 합성된 활성탄은 비표면적이 상용 활성탄에 비해 50% 수준이지만 용량은 67% 정도 향상하였고 출력 특성 또한 향상하였는데 이는 다공성과 결정성이 공존한 구조를 갖게 된 결과로 활성탄의 새로운 구조를 제안한 것으로 볼 수 있다.⁵

이중원소를 포함하고 있는 원료에서 알칼리 활성화에 의해 이중원소를 제거하고 탄소 원자의 재배열을 유도하여 결

정성을 부여한 연구도 진행되었다. 2015년에 보고된 연구에 따르면 질소 원소를 포함하는 이온성 액체 1-ethyl-3-methylimidazolium(EMIM)/dicyanamide(dca)를 활성탄의 원료 물질로 하여 탄화-화학적 활성화 과정에 의해 활성탄을 합성하였다. 탄화 과정에서 포함하고 있던 질소는 KOH 활성화 과정에 의해 제거되고 이어서 탄소 원자들은 재배열이 일어나 비정질의 탄소 구조에서 결정성을 갖는 구조로 변화하였다. 기공 구조는 평균 1.8 nm의 미세 기공과 3.2 nm의 중기공이 동시에 발달된 계층적 기공 구조를 나타내며 이온의 이동에 유리할 것으로 판단된다. 계층적 기공 구조와 탄소 원자 재배열에 따른 결정성을 갖는 해당 활성탄은 상용 활성탄의 초기 용량에 비해 상당히 향상하였고 전류 밀도에 따른 용량 유지율이 79%인 것과 비교하여 92%로 상당히 우수한 율특성을 나타내며 이는 이중원소 및 불순물을 포함하고 있는 탄소의 원료 물질의 활용에 대해 새로운 방향을 제시한 것으로 생각된다.⁶

최근 바이오매스가 탄소 소재의 원료로 각광받고 있다. 바이오매스는 에너지원으로써 재생이 가능하고 물과 온도 조건만 맞으면 지구상 어느 곳에서나 얻을 수 있다는 장점이 있다. 이 중 목질계 바이오매스인 sawdust를 원료로 하여 부분 결정성 활성탄을 합성한 연구가 보고되었다. 일반적으로 목질계 바이오매스는 농작물, 목재, 폐목재, 또는 부산물, 식물, 잔디, 잔류섬유, 출산분뇨, 도시쓰레기 등의 재생에너지로 쓰일 수 있는 모든 유기물 중 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스 및 리그닌으로 이루어져 있다. 이 중 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스는 탄수화물 폴리머(carbohydrate polymer), 리그닌

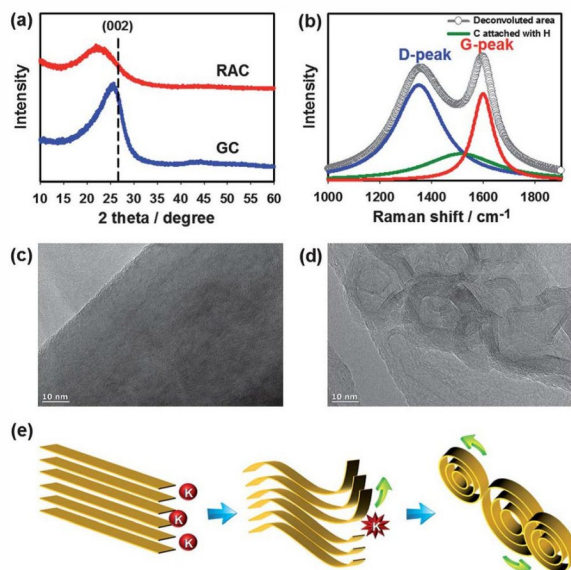


그림 2. (a) 피치를 탄화한 샘플(GC)과 이를 알칼리 활성화한 샘플(RAC)의 XRD 그래프, (b) 알칼리 활성화 샘플의 Raman 그래프, (c) 탄화한 샘플과 (d) 알칼리 활성화 샘플의 미세 구조, 리본 형태의 부분 결정성 구조와 다공성 구조가 혼재되어 있는 구조가 관찰됨, (e) 리본 형태의 활성탄 구조의 형성 개략도.⁵ Reproduced with permission of *J. Mater. Chem. A*, Copyright (2013) The Royal Society of Chemistry.

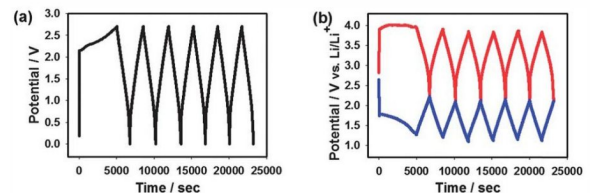


그림 3. (a) 풀 셀 충방전 그래프, (b) 3전극 셀 충방전 그래프.⁵ Reproduced with permission of *J. Mater. Chem. A*, Copyright (2013) The Royal Society of Chemistry.

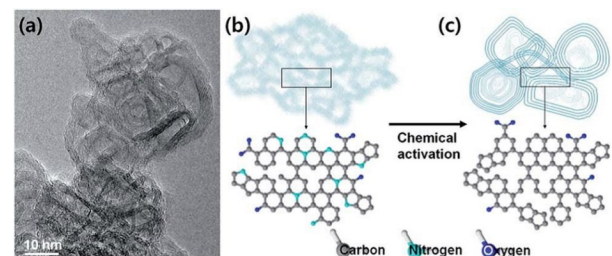


그림 4. (a) 이온성 액체로부터 탄화-활성화된 샘플의 미세구조, (b) 이온성 액체를 탄화한 샘플과 (c) 알칼리 활성화 샘플의 모식도.⁶ Reproduced with permission of *J. Mater. Chem. A*, Copyright (2015) The Royal Society of Chemistry.

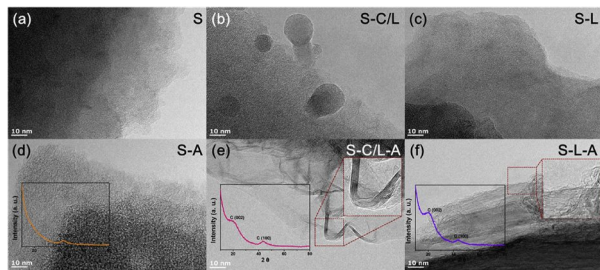


그림 5. 바이오매스 성분 분리 후 탄화-알칼리 활성화한 샘플의 미세구조. (a) sawdust를 전처리하지 않은 샘플의 탄화, (d) 활성화한 샘플. (b) sawdust를 전처리 과정을 통해 셀룰로오스와 리그닌으로 성분 분리한 샘플의 탄화, (e) 활성화한 샘플. (c) sawdust 전처리 과정 중에 셀룰로오스는 제거하고 리그닌만 남은 샘플의 탄화, (f) 활성화한 샘플.⁷ Reproduced with permission of Carbon, Copyright (2017) Elsevier.

은 방향족 폴리머(aromatic polymer)로 구성되어 있다. 이 중 방향족 폴리머인 리그닌은 높은 온도에서 결정성을 갖을 수 있는 성분으로 탄수화물 폴리머인 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스와는 다른 성질을 나타낸다. 그러나 주요성분이 공존한 상태에서는 각각의 폴리머 성질을 나타내기 어렵기 때문에 간단한 전처리를 통하여 세 가지 성분을 분리시키고 탄화 및 활성화함으로써 활성탄 내에 다공성과 부분 결정성 구조를 유도하였다.

알칼리 수용액에 sawdust를 전처리 하고 탄화-화학적 활성화 과정을 통해 활성탄을 합성하였는데, 전처리를 하지 않은 소재와 강한 전처리에 의해 리그닌만 남아있는 소재를 함께 비교한 결과 전처리를 하지 않은 경우 결정성 구조를 찾아볼 수 없으며 전처리를 통해 리그닌만 남은 경우 결정성 구조가 관찰되었고 성분을 분리시켜 셀룰로오스와 리그닌을 함께 갖고 있던 경우에는 부분적으로 결정성 구조를 갖는다는 것을 알 수 있다. 비표면적은 성분 분리가 되어 부분 결정성을 갖는 소재가 가장 높은 값을 갖는데, 이는 성분 분리에 의해 칼륨의 침투가 다른 소재들에 비해 용이하였기 때문이며 높은 비표면적과 부분 결정성 구조에 의해 높은 용량과 유효특성을 갖는 것으로 나타난다.

3. 결론

지금까지 다양한 원료로부터 화학적 활성화에 의해 부분 결정성 구조를 갖는 전기이중층 커패시터용 활성탄 연구에 대해 간략적으로 알아보았다. 기존 활성탄의 원료로 사용되

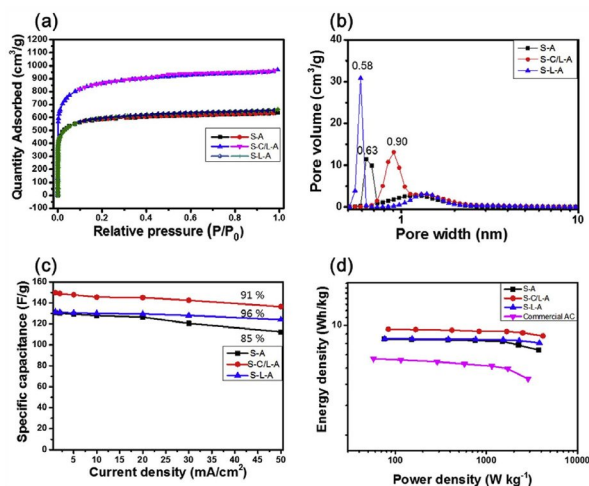


그림 6. (a) 질소 흡탈착 등온선, (b) NLDFT에 따른 기공분포도, (c) 전류밀도에 따른 용량, (d) 상용 활성탄과 비교한 Ragone 그래프.⁷ Reproduced with permission of Carbon, Copyright (2017) Elsevier.

던 피치부터 이종원소를 포함하는 원료, 바이오매스 등까지 다양한 원료로부터 탄화와 활성화 공정 등을 통해 합성된 활성탄은 새로운 기공 구조와 간 구조를 갖게 된다. 비표면적을 높이는 것만으로는 소재의 용량을 향상시키는 데에는 한계가 있으며 이온전도도와 전기전도도를 유지, 향상시키기 위한 노력이 필요하다. 특히 응용 분야 확대를 위하여 종래의 커패시터의 전극 재료와 달리 비표면적 및 세공분포와 결정 구조가 제어된 활성탄 공정기술을 적용하는 기술개발이 절실히 필요하다.

참고문헌

1. G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 797 (2012).
2. L. L. Zhang and X. S. Zhao, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2520 (2009).
3. E. Frackowiak and F. Beguin, *Carbon*, **39**, 937 (2001).
4. Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P. F. Fulvio, R. T. Mayes, and S. Dai, *Adv. Mater.*, **56**, 4828 (2011).
5. M. -H. Kim, K. -B. Kim, K. Kang, J. T. Han, and K. C. Roh, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 14008 (2013).
6. M. -H. Kim, S. Yun, H. S. Park, J. T. Han, K. -B. Kim, and K. C. Roh, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 2564 (2015).
7. J. Han, J. H. Kwon, J. -W. Lee, J. H. Lee, and K. C. Roh, *Carbon*, **118**, 431 (2017).