Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 12, No. 1, 2009, 34-39

니들코크스의 전기이중층 거동에 미치는 산화처리/열처리 효과

양선혜* · 김익준 · 최인식 · 김현수

한국전기연구원 전지연구센터

(2008년 11월 3일 접수: 2009년 2월 20일 채택)

Effect of Acid / Heat Treatment on Electric Double Layer Performance of Needle Cokes

Sunhye Yang*, Ick-Jun Kim, In-Sik Choi, and Hyun-Soo Kim

Battery Research Center, Korea Electrotechnology Research Institute, P.O. BOX 20, Chang Won, 641-120, Korea

(Recevied November 3, 2008 : Acceted February 20, 2009)

초 록

니들 코크스의 활성화를 위해 HNO_3와 $NaClO_3$ 혼합용액에서의 산처리와 열처리를 행하였다. 산화처리 코크스와 열처리한 코크스의 미세구조는 XRD, FESEM, elemental analysis, BET, Raman spectroscopy를 이용하였으며, 전기이중층 거동은 충방전 분석을 행하였다. 니들 코크스는 산화처리 시간에 따라 산소의 중량 %의 증가와 함께 층간이 분리되어(001) 구조로 상변화가 일어나고, 200°C 이상의 열처리에서 흑연구조 특성인(002) 구조로 되돌아갔다. 이들 산화처리 과정에서 층간에 관능기가 도입 되어 구조결함이 발생하고 1차 충전에서 전계 활성화에 의해 층간을 확장되어 2차 충전에서 전기이중층 용량을 발생 시키는 것으로 보인다. 24시간 산화처리후 300°C 열처리한 코크스의 2.5 V까지의 2 전극 기준에서 구한 활물질 중량 당 용량과 전극 부피 당 용량은 각각 32.1 F/g과 29.5 F/ml을 나타내었다.

Abstract : In this study, a needle coke was oxidized in a mixture of dilute nitric acid and sodium chlorate ($NaClO_3$) solutions and followed by heat treatment. The samples were analyzed with using XRD, FESEM, elemental analyzer, BET, and Raman spectroscopy. Double layer capacitance was measured with the charge and discharge measurements. The consisting layers of the needle coke were expanded to single phase showing only (001) diffraction peak by the acid treatment for 24 hours. The oxidized coke returned to a graphite structure appearing (002) peak after heat treatment above 200°C. The structure returned could be more easily accessible to the ions by the first charge, and improve the double layer capacitance at the second charge. The two-electorde cell from acid treated coke and 300°C heat treatment exhibited the maximum capacitances of 32.1 F/g and 29.5 F/ml at the potential of 0~2.5 V.

Keywords : Coke, Carbon oxide, Interlayer spacing, Capacitance, EDLC.

1. 서 론

전기이중층 커패시터는 전지와는 달리 충·방전 특성이 이온들의 활성탄소 표면에서의 물리적인 흡착·탈착에 기인하는 것으로, 많은 에너지를 모아두었다가 수 초 또는 수십 초 동안에 높은 출력의 에너지를 발산하는 것으로 높은 충·방전 효율, 장수명 등의 특성을 가지고 있다.[1-6] 전기이중층 커패시터는 휴대통신기기 및 가전제품의 메모리 백업용에서부터 최근에는 군사용, 의료용 및 하이브리드 전기자동차 (HEV) 등의 고부가 장비의

*E-mail: shyang@keri.re.kr

created with nitroPDF professional
download the free trial online at nitropdf.com/professional

대출력 펄스 파워의 주전원 및 보조전원으로 사용될 것으로 기대된다. 그러나 전기이중층 커패시터는 우수한 출력과 긴 수명특성에도 불구하고 에너지밀도 (3~6 Wh/kg)가 적어 휴대통신기기 및 가전전자제품의 메모리 백업용 전원으로서 그 활용분야가 제한받아 왔다.

전기이중층 커패시터의 에너지밀도를 증대시키기 위한 방안으로써 비대칭 전극 기술을 이용한 하이브리드 커패시터 (10~20 Wh/kg) 기술 및 알칼리 활성화에 의해 제조한 고용량 활성탄소를 이용한 전기이중층 커패시터 제조 (20~40 Wh/kg) 기술[7-8] 등을 들 수 있다.[9-10] 후자의 경우, 이흑연화 탄소원료를 이용하여 알칼리 (KOH, NaOH 및 K_2CO_3)와 함께 700~900°C의 고온에서 열처리하는 것으로, 전극 부피 당 용량은 3.5 V에서 약 30~50 F/ml을 얻고 있다. 그러나 알칼리 활성화 방법에 의하여 제조한 활성탄소는 제조공정에서의 열처리 로 및 용기의 부식, 충·방전 싸이클에 따른 특성 저하 및 제조단가가 높은 문제점이 있는 것으로 보고되어지고 있다. 일반적으로 지금까지 개발된 활성탄소는 고온의 활성공정에서 탄소원료 내부의 부분적 에칭에 의해 생성된 기공 (pore)을 가지는 구조를 가지고, 다양한 방법에 의해 조절된 미세기공 구조에 따라 여러 가지 전기화학적 특성이 달라진다.

미세기공을 제공하는 제조방법으로써, 본 연구에서는 탄소원료를 고온 활성화 방식이 아닌 상온에서 처리하는 산화방법을 이용하였다. 산화흑연은 일반적으로 천연흑연을 이용하여 황산과 질산 등과 $KClO_3$ 및 $KMnO_4$ 등과 같은 산화제를 혼합한 수용액을 이용하여 제조하고, 이때 천연흑연의 층간에 카르보닐과 수산기와 같은 관능기의 생성에 의한 층간 간격이 0.6~1.1 nm를 가지는 것을 특징으로 한다.[11-13]

본 연구에서는 흑연화 탄소의 층간거리를 증가시킬 목적으로 니들 코크스를 산화제인 $NaClO_3$와 희석 HNO_3와의 혼합 수용액에 의해 코크스를 산화시켰고, 산화의 정도는 산화제인 $NaClO_3$의 함량을 $NaClO_3$/coke의 비로 조절하였다. 또한 산화처리한 코크스의 열분해 거동을 조사하기 위하여 온도별로 열처리를 행하였고, 이들 각각 산화처리 탄소와 산화처리-열처리 탄소의 구조와 이를 이용한 전극의 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 산화 처리 및 열처리 탄소의 결정구조 분석

탄소원료로서 니들 코크스((주) 신일본제철, 25 μm)를 준비하였다. 산화처리는 니들 코크스 원료 5 g을 염소산나트륨($NaClO_3$)과 150 ml의 질산(HNO_3)으로 구성된 수용액의 반응기에 혼합한 후, 25°C의 온도에서 24 시간 동안 교반하여 제조하였다. 산화 처리된 탄소는 증류수로 세척하고, 폐기수가 pH = 7이 될 때까지 반복 세척하였다. 세척한 탄소는 진공 오븐에서 60°C로 12시간 동안 건조시켰다. 산화 처리한 탄소의 열분해 거동을 조사하기 위하여 열처리를 행하였다. 열처리는 N_2 분위기에서 100, 200, 300, 500, 700, 900, 1100°C의 온도에서 2시간씩 행하였다.

산화처리 및 열처리 탄소의 성분은 원소분석기 (Elemental analyzer, Vario ELIII: EA)를 통하여 C, H, N, O을 분석하였으며, 결정구조는 XRD (Kα, Cu)를 가지고 조사하였다. XRD 결과에서 층간 거리 및 결정입자는 각각 Bragg 법칙과 Scherrer 법칙에 의하여 계산하였다. 분말 내부의 구조와 형상 관찰은 FE-SEM을 가지고 관찰하였다. 본 논문에서는 각 산화처리 탄소를 간략화하기 위해 산화제인 $NaClO_3$와 니들 코크스의 중량비에 따라 분말 샘플명을 N1 ($NaClO_3$/coke = 2.5), N2 ($NaClO_3$/coke = 5), N3 ($NaClO_3$/coke = 7.5) 및 N4 ($NaClO_3$/coke = 10)으로 각각 명명하였다.

2.2 전극 및 cell capacitor의 제조

전기이중층 커패시터용 활물질은 산화 처리된 각각의 탄소를 200°C에서 열처리 건조하여 사용하였다. 전극은 이들 탄소와 도전재로서 Ketjen black, 바인더로서 polytetrafluoroethylene emulsion (PTFE)을 사용하였으며 활물질 : 도전재 : 바인더 = 80 : 10 : 10 wt.%의 중량비로 구성하였다. 전극의 구성 성분들을 용매와 함께 2000 rpm으로 혼합하여 슬러리를 제조하고 용매를 건조 제거한 슬러리는 적당량의 I.P.A. (iso prophyl alcohol)와 함께 상온에서 roll press로 압연한 후, 반으로 접어 또 다시 압연하는 방식을 반복 하여 150 μm 두께를 가지는 sheet type의 전극을 제조하였다. 액상의 도전성 접착제를 에칭 Al foil의 표면에 5 μm 이하로 도포한 후 sheet 전극을 부착하고 80°C에서 roll press로 압착하였다. 접착한 전극은 2 × 2 (가로 × 세로, cm × cm)로 재단하였다. Cell capacitor의 조립은 dew point가 −60 × 이하인 dry room에서 행하였으며, celgard 3501의 separator를 전극들 사이에 삽입한 후 라미네이트 필름을 이용하여 파우치 셀을 제조하였다. 이때 전해액은 1.2 M의 $TEABF_4$ (tetraethylammoniumtetrafluoroborate)/acetonitrile를 이용하였다.

2.3 전극 및 cell capacitor의 전기화학적 특성 분석

Cell capacitor의 충·방전 실험을 하기 위하여 충·방전 시험기 (MACCOR MC-4)에서 정전류법으로 충·방전하였다. 구동전압은 0~2.5 V, 전류밀도는 2 mA/cm^{2}에서 측정하였다. Cell capacitor의 축전 용량(C)은 시간(t)-방전전류(i)-전압곡선(V)에서 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$C = dt \cdot i/dV \quad (1)$$

created with nitroPDF professional
download the free trial online at nitropdf.com/professional

3. 결과 및 고찰

3-1. 산화처리 탄소의 구조 및 전기이중층 거동

Fig. 1에 니들 코크스의 원료분말 및 N-분말의 XRD 결과를 나타내었다. 그림에서 코크스 원료분말은 전형적인 (002) 흑연구조를 나타내고, (002) 피크에서 구한 d_{002} 층간거리는 3.5 Å을 나타내었다. 산화처리한 분말의 경우 산화제인 $NaClO_3$의 중량비가 증가할수록 원료분말에서 관찰되는 d_{002} 피크의 소멸과 함께 $NaClO_3$/coke의 비가 7.5 이상인 N3와 N4에서는 2θ가 12° 부근에서 새롭게 생성된 피크만 관찰되었다. 이 피크의 bragg 법칙으로부터 계산한 층간거리는 6.8 Å으로 층간이 확대된 것을 알 수가 있었다.

Table 1은 원료 니들 코크스와 N3 및 N3 분말을 300°C 열처리한 분말 (N3-300°C)의 성분분석 및 BET 결과를 나타낸다. 원료 니들 코크스에 비교해서 N3의 경우 산화처리에 의해 산소 함량이 증가하였음을 알 수가 있다. N3의 산소 함량은 38.1 중량%로, C/O로 계산하면 1.7을 나타내었다. 이들 결과는 문헌[10,11] 과 유사한 결과로, 니들 코크스를 $NaClO_3$와 HNO_3 혼합 용액에 산화처리하고 $NaClO_3$/coke = 7.5 조성 이상에서 니들 코크스는 층간 내에 산화가 진행되어 단상의 산화흑연 구조로 상변화하는 것을 의미한다. 따라서 혼합 산 용액을 이용하여 니들 코크스를 산화처리하면 층간에 카르보닐 또는 수산기와 같은 관능기가 형성하는 것으로 판단할 수 있다. 이들 관능기의 생성은 층간 결합을 파괴하고 층간의 규칙성을 감소시켜, 니들 코크스의 (002) 규칙구조가 (001)구조로 층간이 확장되는 것을 의미한다.

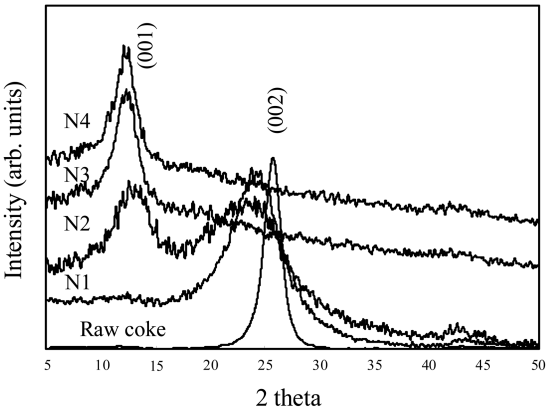

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of raw coke and oxidized cokes (N1-N4).

Fig. 2는 니들 코크스의 원료분말의 형상 (a), 단면 (b)와 산화처리 후의 N3 분말의 형상 (c)와 단면 (d)를 나타낸다. 니들 코크스의 원료분말의 형상과 단면은 층간구조가 잘 발달된 graphene 결정구조를 나타내고 있으며 산화처리 과정을 거친 니들 코크스는 층간 내부에 카르보닐 또는 수산기 등과 같은 관능기의 형성에 의하여 산화 흑연 구조를 형성하고 있음을 보여주고 있다.

Fig. 3에 N3 분말을 사용하여 제조한 커패시터 셀의 0~2.5 V에서의 1st (a)와 2nd (b)의 충·방전 결과를 나타내었다. 그림에서 N3 분말은 1st 충전에서 전압에 비례해서 용량이 증가하는 전기이중층 거동을 나타낸 후 직선에서 벗어나는 redox 반응을 나타내고, 방전에서는 전기이중층 거동을 나타낸다. 2nd 충·방전 이후부터는 전기이중층 거동에 의해 용량이 발생하는 것을 알 수 있었다. 이 전기이중층 용량은 문헌[9]에서 나타내는 바와 같이 전계 활성화에 의해 발생하는 것으로, 1st 충전 때 TEA+와 BF4- 이온들이 코크스 층간 또는 각 도메인 사이의 경계면에 이중층을 형성하여 기공 (pore)을 만들고, 2nd 충·방전 이후부터는 생성된 기공에서 전기이중층 용량이 얻어지는 것을 의미한다. 1st 충전에서 화살표로 표시한 onset point는 이온들의 층간에의 Insertion Starting Voltage (ISV)로 규정할 수 있고, ISV는 약 1.0 V를 나타낸다. 이는 KOH 활성화에 의한 분말에 비교해서 낮은 수치로, 염소산나트륨($NaClO_3$)과 질산(HNO_3) 혼합용액에서 산화처리한 분말의 ISV가 KOH 활성화 분말보다 작은 것은 산화처리 과정에서 생성된 층간 결함으로 인해 미세 기공이 상대적으로 낮은 전압에서 생성이 용이하기 때문으로 판단된다. 한편 1st 충·방전에서 비가역 용량이 많은 것은 1st 충전에서 층간에 삽입된 전해액 이온들과 층간에 결합되어 있는 산성 관능기에 의한 비가역 반응에 의한 것으로 판단된다.

2nd 방전에서의 각 $NaClO_3$/coke 비에 의해 산화처리한 분말의 중량 당 용량 (F/g), 분말을 이용하여 제조한 전극의 전극부피 당 용량 (F/ml) 및 전극밀도 (g/ml)를 Table 2에 나타내었다. 표에서 산화처리에 의해 제조한

Table 1. Results of BET and composition analysis for raw coke, N3 and N3 heat-treated at 300°C

Sample	Elemental analysis (wt.%)							Powder		Positive electrode after 1st charge		Negative electrode after 1st charge	
	H	C	N	O (diff)	Ash	H/C	C/O	Sp (m^2/ga)	Vpore (cm^3g^{-1})	Sp (m^2/ga)	Vpore (cm^3g^{-1})	Sp (m^2/ga)	Vpore (cm^3g^{-1})
Raw	0.1	85.6	4.9	0.1	9.3	0.14	1141	9.2	0.02	12.2	0.03	10.7	0.01
N3	0.3	48.9	2.8	38.1	9.9	0.07	0.07	-	-	-	-	-	-
N3-300°C	0.8	70.8	0.9	22.8	4.7	0.14	0.43	9.3	0.02	60.7	0.25	102.5	0.30

created with nitroPDF professional
download the free trial online at nitropdf.com/professional

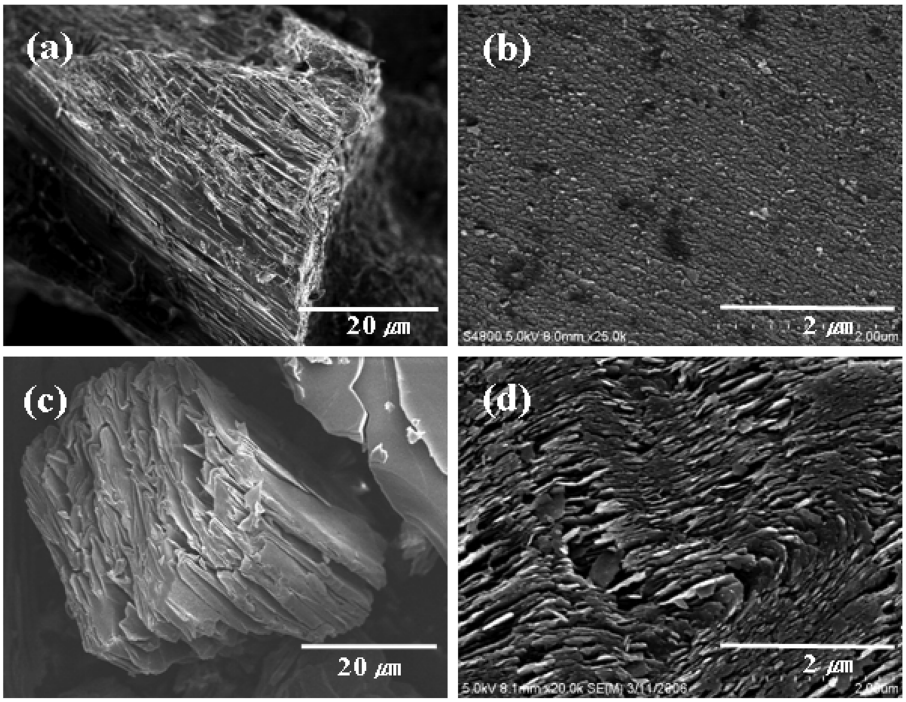

Fig. 2. Field emission SEM images of raw coke (a) and oxidized coke (b), and polished plane of raw coke (b) and oxidized coke (d).

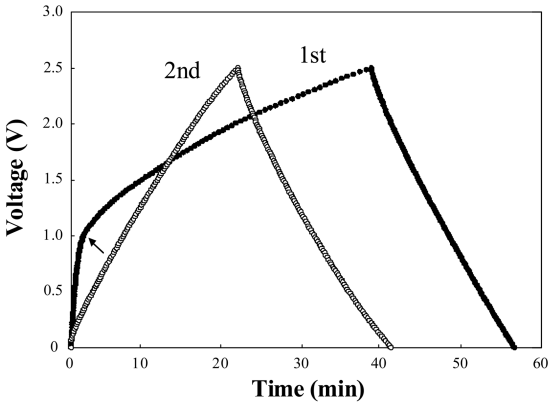

Fig. 3. First and second charge-discharge curves of oxidized coke (N3).

Table 2. Electrochemical properties of raw coke and oxidized cokes (N1-N4)

Sample	Electrode density (g/ml)	Sp. Capacitance	
		F/g	F/ml
Raw coke	1.22	5.3	5.8
N1	1.15	18.5	18.7
N2	1.08	26.2	20.9
N3	1.01	28.2	24.9
N4	0.81	29.0	20.2

분말의 전극밀도는 $NaClO_3$/coke 비의 증가에 따라 감소하고, 이 때 산화탄소 중량 당 용량 (F/g)은 일률적으로 증가하고 전극부피 당 용량 (F/ml)은 N3에서 24.9 F/ml의 최고치를 나타낸 후 N4에서는 오히려 감소하는 것은 알 수 있었다. 이 때 전극밀도의 감소는 산화 정도의 증가에 따라 관능기 생성에 의한 층간 결함 현상에 의한 것으로 사료되고, 따라서 산화처리에 의해 제조한 분말의 중량 당 용량은 다량의 층간 산화에 의한 기공의 증가에 의한 것으로 추정할 수 있다. 그러나 N4 분말의 전극 부피 당 용량의 감소는 N4 전극의 급격한 전극밀도의 감소에 의한 것으로 판단된다.

3-2. 산화처리/열처리 탄소의 구조 및 전기이중층 거동

Fig. 4는 N3 산화탄소의 열처리 온도별 XRD 변화를 나타낸다. 100°C 열처리한 분말은 N3 산화탄소와 동일한 거동을 나타내나, 200°C 이상의 열처리에서는 산화탄소 층간에 형성된 카르보닐 또는 수산기와 같은 관능기의 분해 반응으로 인하여 산화탄소에서 발견되는 (001) 피크는 감소하고 2θ가 25°로 이동하는 (002) 피크가 발견된다. 결과로부터 산화탄소의 상분해는 100~200°C의 범위에서 일어나고, 이는 산화처리 후의 산화흑연 구조가 열처리에 의해 층간에 형성된 산성 관능기의 분해에 의해 흑연구조로 환원한 것을 의미한다. N3와 비교해서 300°C 열처리한 N3-300°C 분

created with nitroPDF professional
download the free trial online at nitropdf.com/professional

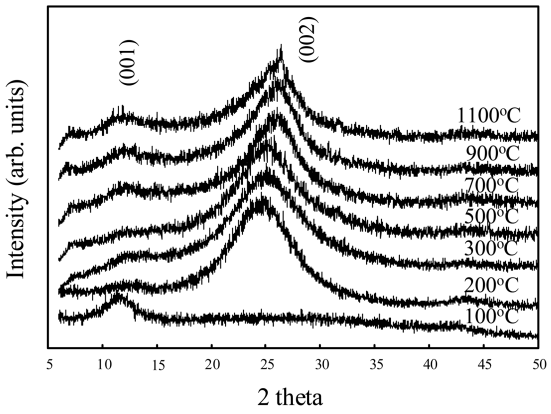

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of oxidized and heat-treated cokes at various temperatures.

말의 산소성분은 Table 1에서와 같이 22.8 wt.%로 감소하였다. 그러나 상분해 후의 (002) 결정 피크의 반가폭이 원료분말에 비교해서 큰 것은 산화흑연의 층간에 위치한 카르보닐, 수산기와 같은 산성관능기가 온도에 의한 분해반응으로 인하여 결정 구조의 결함이 일어난 것으로 판단된다.

N3 산화탄소의 열처리별 중량 당 용량 (F/g), 이를 사용하여 제조한 전극의 전극부피 당 용량 (F/ml) 및 전극밀도를 Fig. 5에 나타내었다. 전극밀도는 300°C까지는 산화탄소의 전극밀도 (1.01 F/ml)에 비교해서 약간 증가 후 감소하는 경향을 나타내고, 500°C 이후부터는 감소의 폭이 증가하는 것을 나타낸다. 700, 900 및 1100°C 열처리한 분말에서 전형적인 worm like 형상을 나타내는 것으로부터 낮은 온도에 비해 높은 온도에서 관능기 방출에 의한 층간 결함의 정도가 큰 것으로 추정할 수 있다. 이는 산화탄소를 열처리하면, 낮은 열처리 온도에서는 분말 표면 근방의 산성 관능기의 방출에 의해 층간의 수축에 의한 전극밀도의 증가가 일어나나, 높은 열처리 온도에서는 분말 내부에 존재하는 산성 관능기의 폭발적인 분해반응에 의한 층간 구조의 결함이 일어남에 따라 전극밀도가 감소하는 것으로 추정된다. 탄소의 중량당 용량 (F/g)과 전극부피 당 용량 (F/ml)은 300°C까지는 약간 증가한 후 500°C 이후의 온도에서는 급격히 감소한다. 따라서 낮은 온도의 열처리에서는 층간간격의 수축에 의해 전기이중층 형성에 용이한 기공들이 많이 형성되고, 500°C 이후의 온도에서는 산성 관능기들이 열분해되어 층간의 불규칙적인 층간 구조의 결함에 의하여 free void의 형성으로 인하여 분말의 전극 내 충진 밀도를 감소시켜 용량을 감소시키는 것으로 사료된다.

원료분말, N3 산화탄소 및 N3 산화탄소의 300°C 열처리 분말 (N3-300°C)의 Raman spectroscopy를 Fig. 6에 나타내었다. 니들 코크스 원료분말의 경우, raman spectrum에서 1360 cm^{-1}선과 1580 cm^{-1}선의 피크가 관찰된다. 일반적으로 1360 cm^{-1}선은 비정질 탄소와 같이 결정의 규칙성이 결여된 sp^3구조에서 관찰되고, 1580 cm^{-1}선은 면내 결합이 강한 sp^2구조에서 관찰된다. 이 때 상대강도 비(I_{1360}/I_{1580})를 R로 규정할 경우, 니들 코크스 원료분말에서 구한 R값은 0.7을 나타내었다. 산화 처리한 N3 분말의 경우, 1200 cm^{-1}에서 1700 cm^{-1}의 범위 내에서 피크가 발견되지 않는 것으로부터 결정구조의 규칙성이 약한 난흑연화성 탄소구조를 가지는 것으로 판단된다. 한편 300°C의 열처리 후에는 1360 cm^{-1}선과 1580 cm^{-1}선의 피크가 다시 관찰되고, 이 때 구한 R 값은 1.0으로 원료분말에 비해 상대적으로 sp^3구조가 발달된 것을 알 수가 있다. 이 결과로부터 산화흑연 구조를 가지는 N3 산화탄소를 300°C에서 열처리하면 상분해가 진행하는 것을 알 수가 있고, 이 때 층간 간격의 수축과 함께 층간

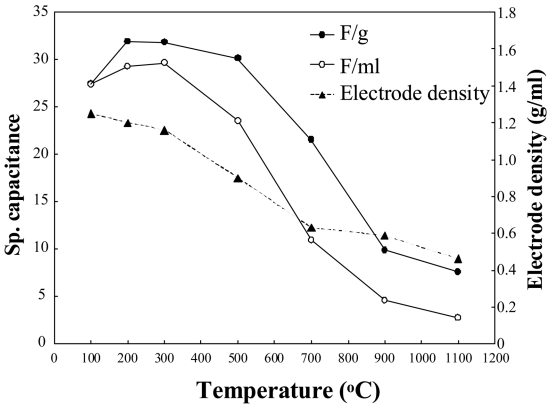

Fig. 5. Specific capacitances (F/g and F/ml) and electrode density of N3 versus heating temperature.

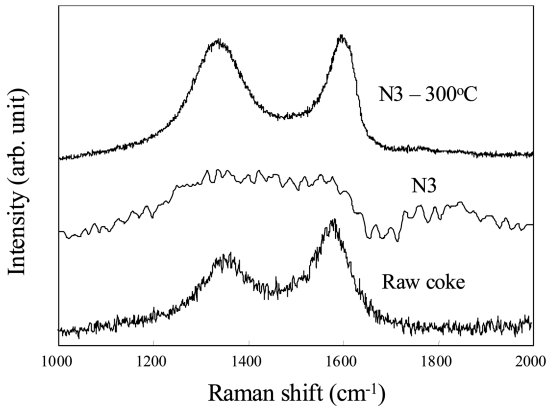

Fig. 6. Raman spectra of raw coke, N3 and N3 heat-treated at 300°C.

created with nitroPDF professional
download the free trial online at nitropdf.com/professional

구조의 규칙성은 원료분말에 비해 감소하는 것을 나타낸다. 따라서 낮은 온도에서 흑연구조로 상분해한 코크스의 용량이 증가하는 것은 산화처리-열분해 과정에서 층간에 많은 격자 결함을 유기시키기 때문으로 사료된다. 이는 층간에 존재하는 산성 관능기들의 분해 혹은 산소 원자들이 주변 층면의 탄소와 반응하여 생성된 CO 또는 CO_2 가스의 방출에 의한 것으로 이들 결함은 1st 충전에서 기공이 생성하기 쉬운 site를 제공하는 것에 의한 것으로 추정된다. Table 1에서 1st 충전 후의 기공에 의한 N3-300°C의 양극과 음극에서의 기공의 비표면적, S_p (m^2/g)과 기공의 volume, V_{pore} (cm^3g^{-1})은 원료분말의 S_p와 V_{pore}에 비교해서 증가한 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 니들 코크스를 상온에서 $NaClO_3$와 HNO_3의 혼합 수용액을 이용하여 산화처리하고 열처리한 분말의 구조 및 전기화학적 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 니들 코크스 분말은 $NaClO_3$/coke 비율이 7.5 이상의 조건에서 24시간 산화 처리하면 단일 산화흑연 구조를 나타내는 산화탄소로의 상변화가 일어나는 것을 알 수가 있었고, 이 때 층간은 6.8 Å으로 증가하고 산소 함유량은 약 31~34 wt.%를 나타내었다.

(2) 산화처리 분말을 200°C에서 열처리하면 흑연구조로 상분해가 진행하여 층간 간격은 3.6 Å로 감소하고 산소 함량도 감소하였다.

(3) 산화처리를 통해 제조한 분말은 1st 충전에서 전계활성화 (electric field activation)가 진행하고 2nd 충방전 이후부터는 전기이중층 용량이 얻어지는 거동을 나타내었다.

(4) 산화처리를 통해 제조한 분말들의 0~2.5 V 전압 구간에서 구한 2nd 방전용량은 산화처리 조건인 $NaClO_3$/coke의 비율의 증가와 함께 증가하였고, $NaClO_3$/coke의 비율이 7.5인 조건에서 제조한 분말의 중량 당 용량 (F/g)과 전극부피 당 용량 (F/ml)은 각각 28.2과 24.9를 나타내었다.

(5) $NaClO_3$/coke의 비율이 7.5인 조건에서 제조한 분말을 열처리하면 300°C까지는 전극밀도의 증가와 함께 중량 당 용량 (F/g)과 전극부피 당 용량 (F/ml)은 각각 32.1와 29.5로 증가한 후 500°C 이후의 온도부터는 감소하였다.

참고문헌

1. B. E. Conway, Proceedings of The 4th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, FL, December 12-14 (1994).
2. B. E. Conway, J. Electrochem. Soc., **138**, 1539 (1991).
3. S. Sarangapani, B. V. Tilak, and C. P. Chen, J. Electrochem. Soc., **143**, 3791 (1996).
4. I. J. Kim, S. Y. Lee, C. H. Doh, and S. I. Moon, The Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, **17**, 107 (2004).
5. I. J. Kim, M. J. Jeon, S. H. Yang, H. S. Kim, S. I. Moon, and D. H. Oh, J. Korean Ind. Eng. Chem., **19**, 849 (2006).
6. I. J. Kim, S. Y. Lee, and S. I. Moon, The Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, **17**, 1079 (2004).
7. T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada, and K. Kurihara, Mat. Res. Soc. Proc. San Francisco, CA, 397 (1995).
8. G. G. Amatucci, F. Badway, A. D. Pasquir, and T. Zheng, J. Electrochem. Soc., **148**, A930 (2001).
9. M. Takeuchi, T. Maruyama, K. Koike, A. Mogami, T. Oyama, and H. Kobayashi, Electrochemistry, **69**, 487 (2001).
10. S. Mitani, S. I. Lee, K. Saito, S. H. Yoon, Y. Korai, and I. Mochida, Carbon, **43**, 2960 (2005).
11. S. S. Barton, J. of Colloid and Interface Science, **179**, 449 (1996).
12. Rabin Bissessur, Peter K. Y. Liu, Stephen F. Scully, Synthetic Metals, **156**, 1023 (2006).
13. T. Nakajima, A. Mabuchi, and R. Hagiwara, Carbon, **26**, 357 (1988).

created with nitroPDF professional
download the free trial online at nitropdf.com/professional