

## C.I. Pigment Blue 15:3 기반 활성탄의 전기이중층 커패시터 전극재로의 적용

박건환 · 권웅 · 김혜인 · 배지섭 · 정의경<sup>†</sup>  
경북대학교 섬유시스템공학과

### Application of C.I. Pigment Blue 15:3 based Activated Carbon to Electric Double Layer Capacitor Electrode Materials

Gun Hwan Park, Woong Kwon, Hyein Kim, Jiseop Bae, and Euigyung Jeong<sup>†</sup>

Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

**Abstract:** This study investigated the potential of C.I. Pigment Blue 15:3, a copper phthalocyanine-based organic pigment as a carbon precursor for electric double layer capacitor (EDLC) electrode materials. Activated carbon(AC) was prepared by mixing with ZnCl<sub>2</sub> and heat-treating the mixture at various temperatures (500, 600, 700, and 800 °C). The crystalline structure of AC was more developed, as the heat-treatment temperature increased. There was no significant difference in specific surface area of the prepared ACs, whereas their pore size distributions exhibited significant difference. The AC prepared at 700 °C has the largest micropore volume with the second highest crystallized structure whereas the AC prepared at 800 °C has the largest mesopore volume with the most crystallized structure. The AC prepared at 700 °C and 800 °C exhibited excellent specific capacitance with 31.3 F/g and 27.2 F/g at 0.1 A/g, respectively, outperforming 26.8 F/g of the commercial EDLC electrode material Norit-carbon. These findings confirm the feasibility of using C.I. Pigment Blue 15:3-based activated carbons as electrode materials for EDLCs.

<sup>†</sup>Corresponding Author: Euigyung Jeong  
E-mail: wolfpack@knu.ac.kr

Received January 26, 2025  
Revised February 22, 2025  
Accepted February 23, 2025

© 2025 The Korean Fiber Society

**Keywords:** organic pigment, C.I. Pigment blue 15:3, activated carbon, electric double layer capacitor, copper phthalocyanine

## 1. 서 론

화석 연료의 고갈과 에너지 수요의 지속적인 증가에 따라, 높은 용량 및 출력 성능을 동시에 구현할 수 있는 전기 화학적 에너지 저장 장치 중 하나인 슈퍼커패시터에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2].

슈퍼커패시터의 한 종류인 전기이중층 커패시터(EDLC, electric double layer capacitor)는 전극의 표면 전하와 전해질의 이온 사이에서 형성된 전기이중층(EDL, electric double layer)을 기반으로 전기적 에너지를 저장한다[3]. 전기이중층의 계면에서 전하의 분리가 일어나며, 전극 표면의 전하가 반대 전하를 가진 전해질 이온을 정전기적 인력으로 흡착함으로써 전기 에너지가 저장된다. 따라서 전극 물질의 표면 특성이 EDLC의 전기적 성능에 큰 영향을 미치는 중

요한 요소이다[4-6]. 활성탄은 비표면적이 우수하며, 전기 화학적 안정성이 뛰어나 전극의 활물질로 많이 사용된다.

대부분의 활성탄은 전구체를 전처리한 후, 활성화 공정을 거치는 두 단계 공정으로 제조된다. 활성탄의 전구체로는 바이오매스인 리그닌, 대나무, 석유-석탄 기반의 피치가 사용된다[7-9]. 바이오매스 물질은 가격이 저렴하고 환경 친화적이며 풍부하게 존재한다는 장점이 있으나, 탄소 원소 함유율이 낮아 탄화 수율이 낮으며 건조 분쇄 등의 전처리 공정이 필요하다는 단점이 있다[10,11]. 피치는 높은 탄소 함유율과 낮은 가격 등의 장점이 있지만, 안정된 미세 흑연 구조로 인해 활성화제가 함침되기 어려워 비표면적이 제한적이라는 단점이 존재한다[12,13]. 이러한 피치로 높은 비표면적의 활성탄을 제조하기 위하여 피치의 개질 및 중합을 수행하는데 그 과정이 복잡하고 오랜 시간이 소

요되며 높은 비용이 발생하는 문제가 있다[14].

이에 따라 전처리 공정없이 단일 공정으로 탄화 및 활성화를 동시에 진행하더라도 우수한 수율과 높은 비표면적의 활성탄을 제조할 수 있는 유기안료를 전구체로 사용하는 관련한 연구가 보고된 바 있다[15,16]. Ahn 등의 연구에서는 퀴나크리논계 유기안료 C.I. Pigment Red 122를 KOH와 혼합하고 열처리하여 3935 m<sup>2</sup>/g의 높은 비표면적을 가지는 활성탄을 제조하고 기존의 EDLC용 활성탄보다 EDLC 전극재로서의 성능이 우수함을 보고하였다[16].

따라서 본 연구에서는 유기안료가 활성탄 전구체로서 높은 잠재성이 있을 것으로 판단하고 대표적인 유기안료 중의 하나인 프탈로시아닌계 안료를 활성탄의 전구체로 선정하고 평가하고자 하였다. 프탈로시아닌계 유기안료는 프탈로시아닌 고리가 중앙의 금속 원자와 배위 결합을 형성하며, 16개의  $\pi$ -전자 공액 고리 구조를 가져 열 및 화학적 안정성이 우수하다[17,18]. 이러한 프탈로시아닌계 유기안료의 화학적·물리적 특성은 중심 금속 원자의 종류에 따라 달라지며, 구리, 코발트, 니켈 등의 금속 원자가 주로 사용된다[19]. 이 중 구리 프탈로시아닌계 유기안료는 프린터용 잉크와 페인트 등 다양한 산업 분야에서 널리 사용되어 프탈로시아닌계 유기안료 중 가장 저렴하다[20]. 구리 프탈로시아닌계 유기안료 중에는 C.I. Pigment Blue 15:3이 가장 안정적인 결정 형태인  $\beta$ 를 가지고 있으며 우수한 열 및 화학적 안정성을 나타낸다[21]. 따라서, 유기안료 C.I. Pigment Blue 15:3을 전구체로 사용하여 활성탄을 제조하면 높은 수율로 성능이 우수한 활성탄을 제조할 수 있을 것으로 예상된다.

따라서 본 연구 C.I. Pigment Blue 15:3을 전구체로 중성 활성화제인 ZnCl<sub>2</sub>와 혼합하여 500, 600, 700, 800 °C의 다양한 온도에서 열처리하여 단일 공정으로 탄화 및 활성화된 활성탄을 제조하고 이를 EDLC 전극의 활물질로 적용하여 EDLC용 전극재로서의 활용 가능성을 연구하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 시약

본 연구에서는 활성탄 전구체로 C.I. Pigment Blue 15:3 (Microlen<sup>®</sup> Blue 7098 MCN, BASF, Germany)를, 활성화제로는 중성 활성화제인 ZnCl<sub>2</sub> (Daejung Chemicals & Metals Co., Korea)를 사용하였다. 전극 제조 시 사용한 도전재는 Carbon black (Super-P conductive, Alfa Aesar, USA)을, 바인더는 PTFE (polytetrafluoroethylene,  $\geq 350 \mu\text{m}$ , Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였다. 전해질로는 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, USA)를 0.5M 수용액으로 제조하여 사용하였다.

### 2.2. 활성탄 제조

C.I. Pigment Blue 15:3과 ZnCl<sub>2</sub>를 질량비 1:5로 마노유발

에서 균일하게 혼합하였다. 제조된 혼합물을 알루미늄아 보트에 담아 N<sub>2</sub> 가스를 350 ml/min의 유량으로 1시간 퍼징하여 질소 분위기를 형성한 후, 5 °C/min 속도로 500, 600, 700, 800 °C까지 승온하여 1시간 동안 유지하여 탄화 및 활성화 공정을 수행하였다. 제조된 활성탄은 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 2시간 교반하고 필터링하여 활성화제의 부산물을 제거하고 증류수로 pH가 7이 될 때까지 반복하여 세척하였다. 세척한 활성탄은 100 °C에서 24시간 동안 건조하여 수분을 제거하였다. 유기안료 C.I. Pigment blue 15:3은 PB 15:3으로, 제조한 활성탄들은 열처리 온도에 따라 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_500, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_600, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800으로 명명하였다.

### 2.3. 활성탄의 특성 분석

활성탄의 비표면적 및 기공 구조를 비표면적 분석장치(3-Flex, Micromeritics, USA)로 분석하였다. 77K의 조건에서 상대 압력(P/P<sub>0</sub>=0.01–0.99)에 따른 N<sub>2</sub> 흡착 및 탈착량을 측정하여 질소 등온 흡착 곡선을 얻었다. 또한, multi-point Brunauer-Emmett-Teller(BET) 이론을 사용하여 비표면적을 산출하였으며, 마이크로 기공 부피, 메조 기공 부피 및 기공 크기 분포(pore size distribution)는 density functional theory(DFT) 식으로 계산하였다.

제조된 활성탄의 모폴로지는 전계방사형 주사전자현미경(Field Emission-Scanning Electron Microscope, SU8220, HITACHI, Japan)으로 가속 전압 5 kV 조건에서 1,000배율로 분석하였다. 제조된 활성탄의 표면 원소 조성은 X-선 광전자 분석법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, ThermoFisher, NEXSA, USA)으로 원소별 스캔 방식을 통해 분석하였다.

제조된 활성탄의 결정 구조는 X-선 회절 분석법(XRD, X-ray diffractometer, EMPYREAN, Malvern Panalytical, UK)으로 Cu-K $\alpha$ 를 방사선( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ )으로 사용하여 2–90 ° 2 $\theta$  범위에서 분석하였다.

### 2.4. 제조된 활성탄의 전기화학적 특성 평가

제조된 활성탄의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 활성탄을 활물질로 사용하고 도전재 및 바인더와 8:1:1의 질량비로 마노유발에서 균일하게 혼합하고 니켈 메쉬(100 mesh) 위에 약 3 mg을 도포한 후, 유압 프레스를 이용하여 30 MPa의 압력으로 4분간 압착하여 전극을 제조하였다.

충·방전 시 산화·환원 전류의 거동 및 저항 특성은 Potentiostat(VMP3, Bio-Logic Science Instruments, France)을 사용하여 3 전극 실험과 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)으로 평가하였다. 3 전극 실험에서는 백금선을 대극으로, 포화 칼로멜 전극을 기준 전극으로, 활성탄 전극을 작업 전극으로 사용

하여 5, 10, 20, 50 mV/s의 다양한 주사 속도에서 측정하였다. 전기화학 임피던스 분광법은 1.00 MHz에서 0.01 Hz의 주파수 범위에서 인가전압 진폭을 10.0 mV로 측정하였다.

용량 및 출력 성능과 수명 특성 평가는 CR2032 셀로 제작한 후 배터리 충·방전기(WonATech, WBCS3000)를 사용하여 수행하였다. 용량 및 출력 성능은 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.5 A/g의 전류 밀도에서 갈바닉 충·방전 시험으로 평가하였으며, 수명 특성은 2.5 A/g의 전류 밀도로 0–1 V의 전압 범위에서 10,000사이클 동안 진행하여 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

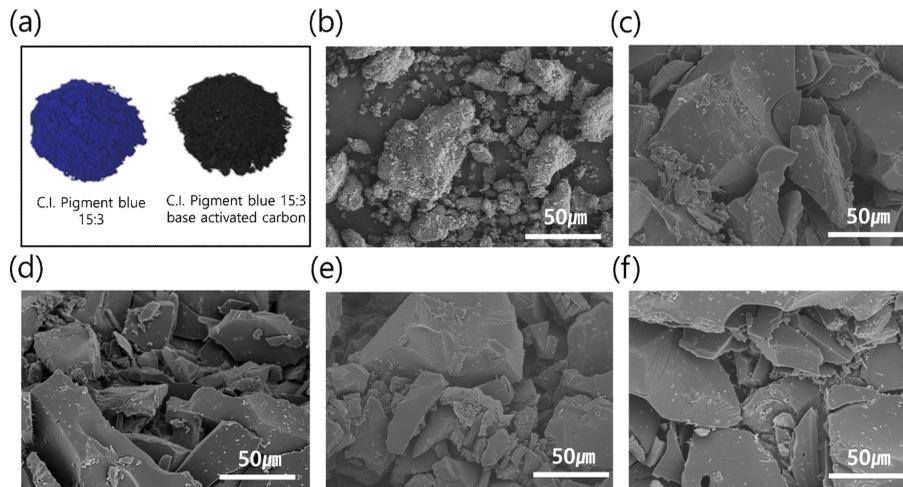
#### 3.1. 활성탄의 모폴로지, 표면 원소 조성 및 결정 특성

Figure 1에는 전구체로 사용된 C.I. Pigment Blue 15:3과 제조한 활성탄의 광학 및 FE-SEM 이미지를 나타내었다. Figure 1(b)–(f)에서 나타난 것과 같이, C.I. Pigment blue 15:3은 나노입자가 응집되어 수백 나노미터에서 수십 마이크로미터의 입자를 형성하고 있으나 500, 600, 700, 800 °C에서 제조된 활성탄은 하나의 불규칙한 크기의 입자가 수십에서 수백 마이크로미터 크기로 분포된 것으로 나타났다. 완전히 용융된 액체 상태의 탄소화 시에는 하나의 큰 덩어리로 탄소 재료가 제조되어 별도의 파쇄공정이 반드시

필요하다. 하지만, 제조된 활성탄은 별도의 파쇄공정을 거치지 않아도 Figure 1(c)–(f)와 같은 모폴로지를 나타내었는데 이는 C.I. Pigment blue 15:3의 녹는점이 높아 용융과 탄화가 거의 동시에 진행됨에 따라 활성탄의 입자 크기가 전구체의 입자 크기보다 커졌기 때문인 것으로 판단된다[22].

XPS를 통해 분석한 유기안료 및 활성탄의 표면 원소 조성은 Figure 2와 Table 1에 나타내었다. 유기안료와 활성탄에서 모두 C, O, N, Cu 원소가 표면에 존재함을 확인할 수 있었다. 활성화를 진행한 시료에서는 산소 비율이 14–18% 사이로 PB15:3 대비 높게 수치가 나타났는데, 이는 공기 중 수분의 흡착에 의한 것으로 판단된다[23]. 또한, 구리의 비율이 2.68에서 0.13–0.29로 감소했는데, 이는 활성화제 부산물인 Zn, ZnO를 제거하기 위하여 산성 수용액으로 세척 시에 구리 또한 용해되어 제거된 것으로 판단된다[24]. 열처리 온도의 증가에 따라 500–700 °C까지는 다른 원소의 비율이 유의미하게 변하지 않았으나 열처리 온도가 800 °C인 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800은 가장 높은 탄소 비율과 가장 낮은 N/C와 O/C 비율을 가지는 것으로 확인되었다. 이는 유기화합물의 열처리 온도가 800 °C 이상인 경우에 이중 원소인 산소와 질소의 제거가 활발하게 일어나기 때문인 것으로 판단된다[25].

XRD를 통해 확인한 유기안료 및 활성탄의 결정구조 분



**Figure 1.** Optical and FE-SEM images of the prepared samples; (a) optical images of C.I. Pigment blue 15:3 and Activated carbon, (b) SEM image of C.I. Pigment blue 15:3, (c) SEM image of PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_500, (d) SEM image of PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_600, (e) SEM image of PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700, and (f) SEM image of PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800.

**Table 1.** Surface elemental compositions based on the XPS survey spectra of the prepared samples

Sample	C	N	O	Cu	N/C	O/C	Cu/C
PB 15:3	79.49	17.13	0.69	2.68	0.2155	0.0087	0.034
PB_ZnCl <sub>2</sub> _500	75.91	9.45	14.37	0.13	0.1245	0.1893	0.002
PB_ZnCl <sub>2</sub> _600	74.10	11.16	14.28	0.29	0.1506	0.1927	0.004
PB_ZnCl <sub>2</sub> _700	72.91	9.02	17.71	0.25	0.1237	0.2429	0.003
PB_ZnCl <sub>2</sub> _800	77.36	7.70	14.53	0.28	0.0995	0.1878	0.004

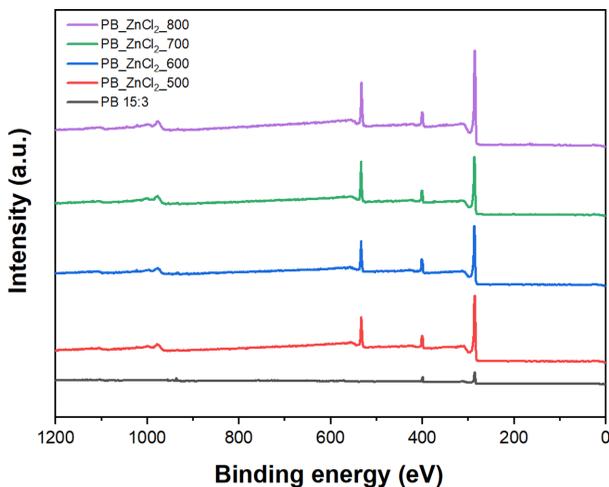


Figure 2. XPS spectra of the prepared samples.

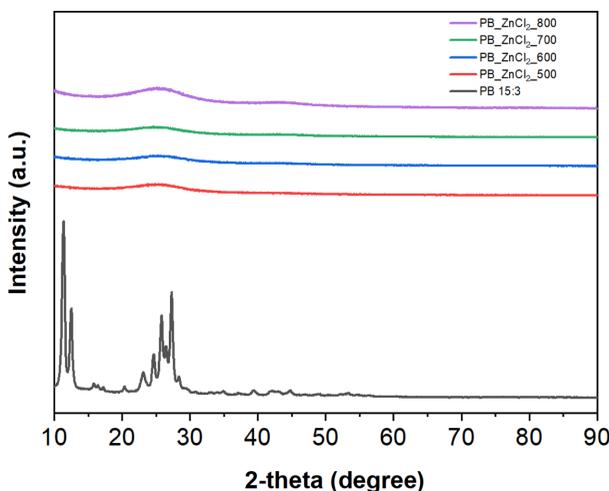


Figure 3. XRD spectra of the prepared samples.

석 결과는 Figure 3에 나타내었다. PB 15:3은 서론에서 서술한 바와 같이 높은 결정성의 유기안료이며 그 결정 구조에 해당하는 피크가 매우 뚜렷하게 나타난다. 제조한 활성탄은 유기안료의 결정구조에 해당하는 피크들이 나타나지 않았으며 탄소 재료의 특성 피크만이 관찰되었다. 이는 PB 15:3이 탄화 및 활성화 공정을 거치면서 화학구조 및 결정구조가 모두 파괴되면서 탄소결정 구조로 전환되었기 때문인 것으로 판단된다. PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_500, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_600, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700에서는 (002) 피크의 강도가 약하고 폭이 넓으며 높은 결정성을 나타내는 (100)에 해당하는 피크는 관측되지 않았다. PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800에서는 강도가 크고 폭이 좁은 (002) 피크가 관찰되었으며, 45° 부근에서 높은 흑연 결정화도를 나타내는 (100) 피크가 나타나 다른 활성탄에 비하여 결정화도가 높은 것으로 판단되었다. 보다 상세한 결정화도의 평가를 위하여 제조된 활성탄의 R-value 값을 계산하였다. R-value는 (002) 브래그 피크의 강도를 배경 신

Table 2. R-values of the prepared samples calculated from XRD results

Sample	R-value
PB_ZnCl <sub>2</sub> _500	1.98
PB_ZnCl <sub>2</sub> _600	1.99
PB_ZnCl <sub>2</sub> _700	1.96
PB_ZnCl <sub>2</sub> _800	2.07

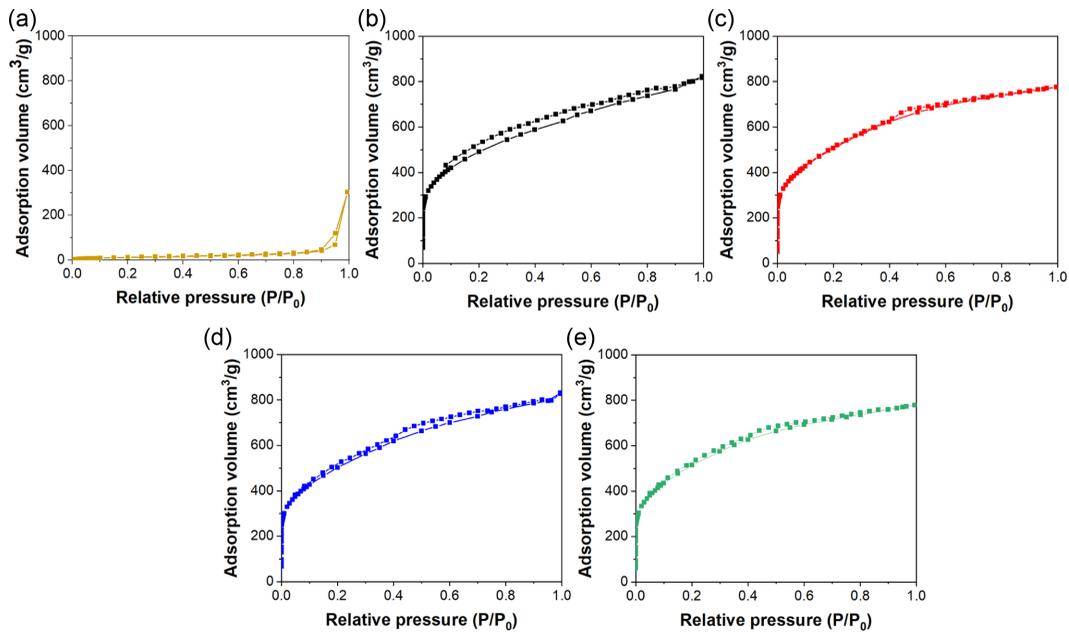
호(background)와 비교한 값으로, 쉽게 무질서도와 흑연화(graphitic) 정도를 평가할 수 있으며, 값이 클수록 흑연화 정도가 크고 결정 구조가 발달함을 나타낸다[26]. 계산한 R-value는 Table 2에 나타내었다. PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_500은 1.98, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_600은 1.99, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700은 1.96으로 유사한 반면에 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800은 2.07로 상대적으로 높은 R-value를 보였다. 이에 따라, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800이 결정 구조가 가장 잘 발달한 것으로 나타났다.

일반적으로 활성탄은 흑연에 비해 정렬된 구조가 적으며 이에 따라 결정성이 낮아 XRD 분석 시 (002) 면의 피크가 거의 나타나지 않는다고 보고된다[27,28]. 하지만 본 연구에서 제조한 활성탄들은 모두 (002) 피크가 관찰되며 특히 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800에서는 약한 (100) 피크가 관찰되어 결정성이 높은 활성탄이 제조된 것으로 판단되며 이를 전극 재료로 응용 시 낮은 전기저항을 가질 것으로 예상된다.

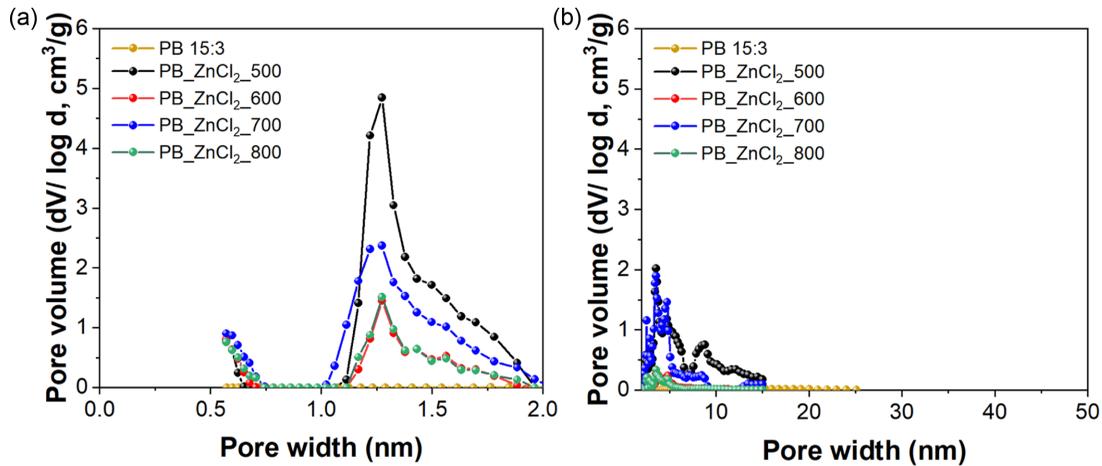
### 3.2. 활성탄의 비표면적 및 기공 구조

N<sub>2</sub> 흡·탈착 등온선 및 기공 구조 분포는 Figure 4에 나타내었다. 제조된 활성탄 모두 상대 압력 0–0.01 사이에서 흡착량이 많고 0.2–0.8 사이에서 이력 현상(hysteresis)가 나타나 IUPAC에서 분류한 6가지 타입 중 Type IV 형태의 그래프를 나타내었다[29]. DFT(density functional theory) 식으로 계산한 활성탄의 마이크로 기공과 메조 기공의 분포를 Figure 5에 나타내었다. 기공 직경이 2 nm보다 작은 마이크로 기공의 분포는 Figure 5(a)에, 기공 직경이 2–50 nm 사이인 메조 기공의 분포는 Figure 5(b)에 나타내었다. Figure 4와 5를 기반으로 정리한 유기안료와 활성탄의 비표면적 및 기공 특성을 수율과 함께 Table 3에 정리하였다. 활성탄의 수율은 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_500이 45%로 가장 높았으며 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800은 25%로 가장 낮아 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 제조한 활성탄의 비표면적은 활성화 온도가 700 °C까지 증가함에 따라 1773.12 m<sup>2</sup>/g에서 1844.30 m<sup>2</sup>/g까지 점진적으로 증가하였으나, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800의 경우 1828.73 m<sup>2</sup>/g으로 감소하는 경향을 나타내었으나 그 차이가 수십 m<sup>2</sup>/g으로 미미하였다.

Ahn 등의 선행 연구에서 제조된 활성탄의 비표면적은 최대 3935 m<sup>2</sup>/g으로 매우 높았던 것과 비교하여 본 연구에서 제조된 활성탄은 절반 정도의 비표면적을 나타내어 기존의



**Figure 4.** N<sub>2</sub> adsorption-desorption isothermal curves of the prepared samples; (a) C.I. Pigment blue 15:3, (b) PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_500, (c) PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_600, (d) PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700, and (e) PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800.



**Figure 5.** Pore size distribution of the prepared samples, calculated from DFT; (a) micro pore and (b) meso pore.

**Table 3.** Activation yields and pore structure parameters of the prepared samples

Sample	Yield	S <sub>BET</sub>	V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Meso pore/micro pore	V <sub>(0.7-2.0nm)</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
PB 15:3	-	44.47	0.168	-	0.168	-	-
PB_ZnCl <sub>2</sub> _500	45	1773.12	1.20	0.495	0.583	1.18	0.457
PB_ZnCl <sub>2</sub> _600	38	1816.91	1.22	0.434	0.670	1.54	0.385
PB_ZnCl <sub>2</sub> _700	28	1844.30	1.18	0.469	0.585	1.24	0.413
PB_ZnCl <sub>2</sub> _800	25	1828.73	1.20	0.397	0.618	1.56	0.362

상용 활성탄과 유사하였다. 예비 실험을 수행 결과에 의하면 C.I. Pigment Blue 15:3은 높은 열 안정성을 가지기는 하나 열 산화안정성은 낮아 높은 비표면적을 가지는 활성탄

의 제조에 주로 사용되는 강력한 알칼리 활성화제인 KOH 나 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 탄화 및 활성화 열처리를 수행하면 활성탄이 제조되지 않았다. 따라서, 중성 활성화제인 ZnCl<sub>2</sub>를 사용하

였는데 중성 활성화제는 알칼리 활성화제 대비 기공 구조의 발달이 적게 되는 활성화제이기 때문에 상용 활성탄과 유사한 1800 m<sup>2</sup>/g 정도의 비표면적을 가지는 것으로 판단된다. 제조된 활성탄의 전체 기공 부피는 각각 약 1.2 cm<sup>3</sup>/g로 유사하게 나타났다. PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_500과 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700이 유사한 마이크로 기공 부피와 메조 기공 부피를 가지는 반면, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_600과 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800이 유사한 마이크로 기공 부피와 메조 기공 값을 보였다. 또한, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_600과 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800이 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_500과 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700보다 더 높은 메조 기공 비율과 낮은 마이크로 기공 분율을 나타내었다.

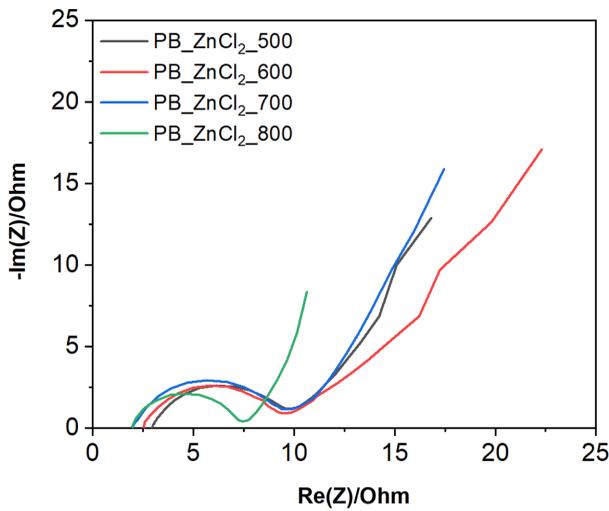


Figure 6. Impedance spectra of the prepared samples.

### 3.3. 활성탄의 전기화학적 특성

제조한 활성탄을 3 전극 셀로 제조하여 순환전압전류법(CV)과 전기화학 임피던스 분광법(EIS)으로 분석하여 활성탄의 전기화학적 특성을 평가하였다. 전기화학 임피던스 분석 결과는 Figure 6에 나타내었다. 나이퀴스트 플롯은 고주파수와 저주파수 영역에서 나타나는 반원 모형의 전해액 저항(Rs)과 전하 전달 저항(Rct)으로 이루어져 있다. 또한, 전극으로의 이온 확산에 의한 저항을 나타내는 와버그 임피던스(W) 선이 꼬리 부분으로 나타난다. 전해액 저항(Rs), 전하 전달 저항(Rct), 그리고 와버그 임피던스(W)를 Table 4에 나타내었다. 고주파수 영역에서는 전해액 저항과 전하 전달 저항이 작을수록 작은 반원의 곡선이 나타나며, 이는 낮은 저항값을 나타낸다. 저주파수 영역의 꼬리 부분은 와버그 임피던스 값이 낮을수록 가파른 직선의 기울기가 나타나며, 직선의 기울기가 45° 이상으로 가파르게 나타나면 이온 확산 저항이 낮음을 의미한다[30]. 500–700 °C에서 제

Table 4. Solution resistance (Rs), charge transfer resistance (Rct) and Warburg impedance (W) results from EIS result

Sample	Rct (Ω)	Rs (Ω)	W (Ω·s <sup>1/2</sup> )
PB_ZnCl <sub>2</sub> _500	2.96	9.82	4.34
PB_ZnCl <sub>2</sub> _600	2.32	12.48	4.73
PB_ZnCl <sub>2</sub> _700	2.34	16.12	4.15
PB_ZnCl <sub>2</sub> _800	1.97	7.47	2.32

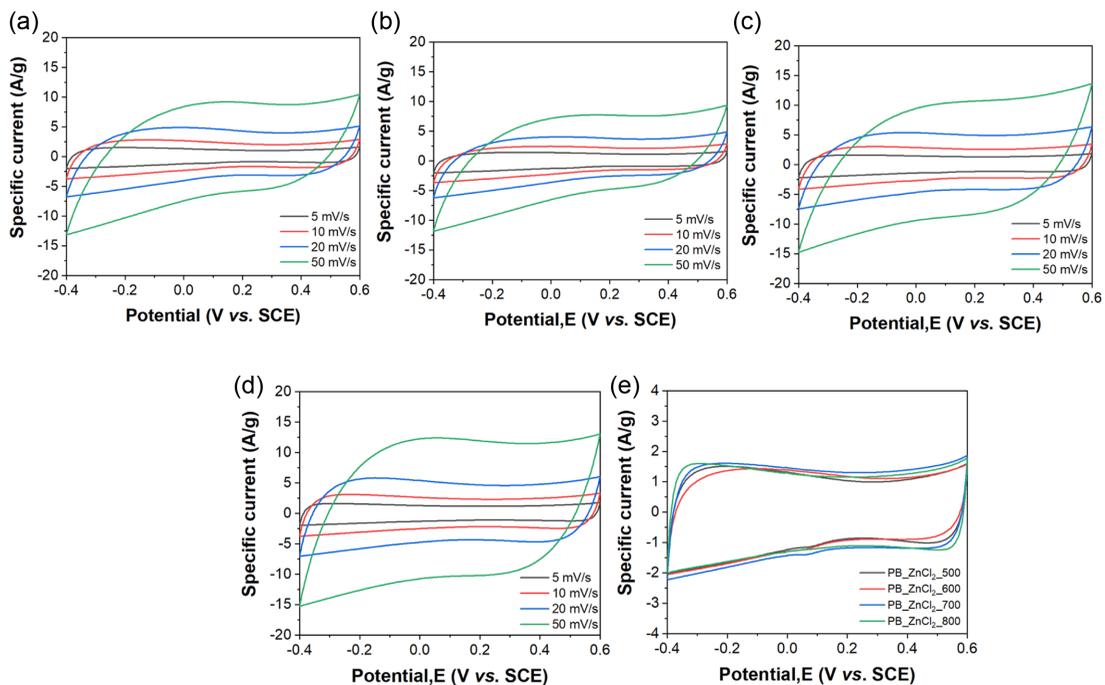


Figure 7. Cyclic voltammograms of the prepared samples at various scan rates (5, 10, 20, 50 mV/s); (a) PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_500, (b) PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_600, (c) PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700, (d) PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800, and (e) cyclic voltammograms of the prepared samples at 5 mV/s.

조한 활성탄들은 전기 저항값이 큰 차이가 나타나지 않고 유사하였지만, 800 °C에서 제조한 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800은 현저히 작은 전기 저항값을 나타냈는데, 이는 앞에서 서술한 바와 같이 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800의 결정화도가 가장 높아 전기저항이 가장 작은 활성탄이기 때문인 것으로 판단된다.

순환전압전류법을 이용한 분석은 -0.4~0.6 V 사이의 범위에서 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s의 주사 속도에서 진행하였으며, 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. 이상적인 CV 곡선은 정전용량이 일정하게 유지됨에 따라 완벽한 직사각형 형태로 나타난다. 하지만, 실제로는 전극과 전해질의 고유 저항, 전극과 전류 집전체 간의 계면 접촉 저항, 분리막의 저항 등 다양한 요인에 의해 발생하는 등가 직렬 저항(equivalent series resistance, ESR)로 인해 변형된 모양을 나타낸다[31].

Figure 7(e)에 나타낸 바와 같이 5 mV/s의 주사 속도에서 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_500, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_600, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700의 경우 등가 직렬 저항으로 인해 나뭇잎 모양이 나왔지만, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800은 낮은 등가 직렬 저항으로 인해 직사각형 모양의 곡선이 나타났다. 이는 탄화 및 활성화 열처리 온도가 증가함에 따라 높은 결정성을 가져 전기전도성이 향상된 결과로 판단된다[32]. 또한, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800은 직경이 큰 메조 기공을 많이 가져 쉽게 전해질 이온이 흡착됨에 따라 전극 계면에서의 저항이 감소하였기 때문인 것으로 판단된다[33].

제조된 활성탄 전극으로 셀을 제작한 후 충·방전 시험을 수행하여 용량, 출력 성능 및 수명 특성을 평가하였다. 충·

**Table 5.** Capacitance calculated from galvanostatic charge/discharge curves

Sample	0.1 A/g	0.2 A/g	0.5 A/g	1.0 A/g	2.5 A/g
PB_ZnCl <sub>2</sub> _500	16.3	14.8	12.0	8.0	5.0
PB_ZnCl <sub>2</sub> _600	22.4	21.2	19.0	16.0	12.5
PB_ZnCl <sub>2</sub> _700	31.3	30.0	27.5	24.0	15.0
PB_ZnCl <sub>2</sub> _800	27.4	26.4	24.0	21.0	15.0

방전 시험은 0~1 V의 전압 범위에서 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 A/g의 다양한 전류 밀도로 진행하였으며, 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. Figure 8(e)에는 제조된 활성탄들의 0.1 A/g 전류 밀도에서의 갈바닉 충·방전 곡선을 나타내었다. 그 결과, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700이 방전 시 313초가 소요되어 가장 오랜 시간 동안 방전되었으며, 이후 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_600, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_500 순으로 짧은 방전시간을 확인할 수 있었다.

식 (1)을 통해 충·방전 곡선의 방전 시 정전용량을 계산하였으며, 그 결과를 Table 5에 나타내었다.

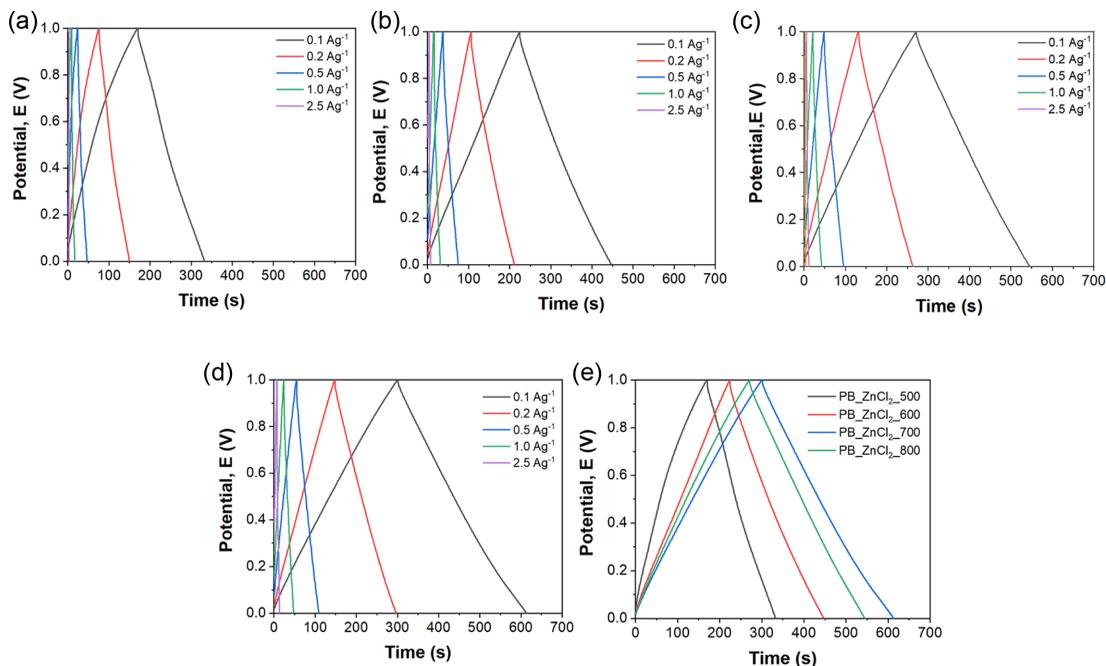
$$\text{Specific capacitance} = \frac{Im \times t}{\Delta V} \quad (1)$$

Where,

*Im*: current density

*t*: time

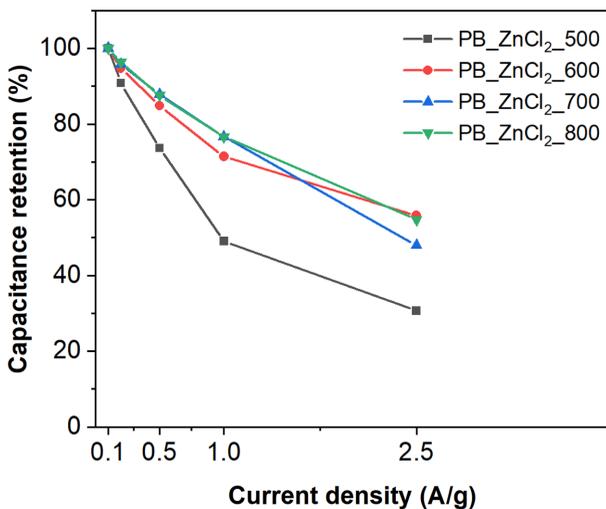
$\Delta V$ : potential



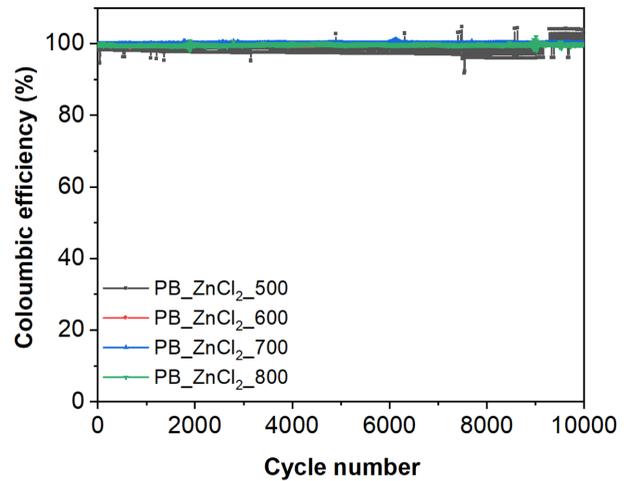
**Figure 8.** Galvanostatic charge/discharge curves of the prepared samples at various current densities (0.1, 0.2, 0.5, 1.0, and 2.5 A/g); (a) PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_500, (b) PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_600, (c) PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700, (d) PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800, and (e) Galvanostatic charge/discharge curves of the prepared samples at 0.1 A/g.

정전용량은 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700이 31.3 F/g으로 가장 높았으며, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_600, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_500의 순으로 높은 정전용량을 나타내었다. PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700과 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800의 높은 정전용량은 탄화 및 활성화를 동시에 진행하는 본 연구의 공정에서 열처리 온도가 증가함에 따라 제조되는 활성탄의 결정구조도 더 발달하여 활성탄의 전기전도성이 더 높아졌기 때문인 것으로 판단된다. PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700은 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800보다 열처리 온도가 낮아 전기전도성이 낮음에도 불구하고 더 높은 정전용량을 나타내었는데 이는 마이크로 기공의 부피가 더 크기 때문인 것으로 판단된다. EDLC의 정전 용량은 기공 구조와 전도성에 의해 결정된다 [34]. 주로 마이크로 기공에서 흡착 및 탈착이 일어나지만, 전해질 이온이 접근할 수 없는 매우 작은 크기의 기공에는 이온이 흡착되지 않아 낮은 정전용량이 나타난다[35]. 본 연구에서 사용한 중성 전해질인 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 물에 이온화되면 K<sup>+</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온으로 분리되며 각각 0.33 nm, 0.38 nm의 직경을 가지며, 0.7 nm 이상의 마이크로 기공에 잘 흡착되는 것으로 보고된 바 있다[36]. 따라서 0.7–2.0 nm 사이의 기공 부피를 계산하여 Table 3에 나타내었는데 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_500과 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700이 0.7–2.0 nm 사이의 기공을 가장 많이 가지고 있음을 알 수 있었다. 따라서, 유효한 마이크로 기공의 부피가 가장 크면서 높은 열처리 온도로 인한 결정성의 발달로 인한 높은 전기전도성을 가지는 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700이 제조된 활성탄 중에서 가장 우수한 것으로 판단된다.

충방전 속도의 증가에 따른 정전용량 유지율을 Figure 9에 나타내었다. PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_600과 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800은 전류 밀도가 0.1 A/g에서 2.5 A/g로 증가 시 60% 이상의 정전용량 유지율을 나타내지만, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700은 50%로 낮은 것을 알 수 있다. PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700의 meso pore/micro pore의 비율

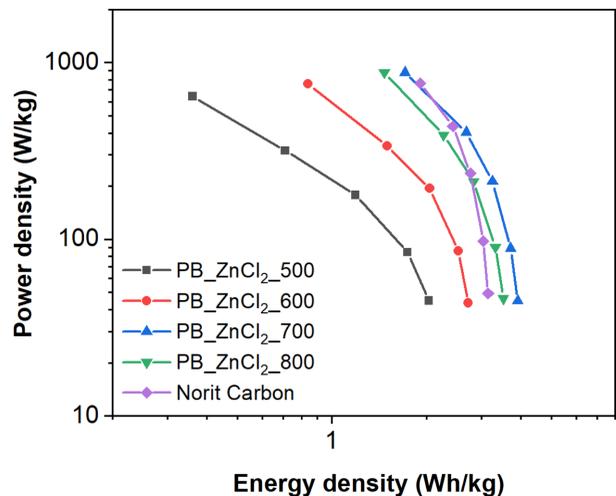


**Figure 9.** Capacitance retention of the prepared samples calculated from galvanostatic charge/discharge curves at various current densities.



**Figure 10.** Long-term galvanostatic charge/discharge cycling on full-cell of the prepared samples for 10,000 cycles at 1.0 V with 2.5 A/g.

이 1.24인 반면 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_600과 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800은 각각 1.54와 1.56으로 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700의 메조 기공의 비율이 20% 정도 낮게 나타난다. 메조 기공은 표면에 이온의 흡착을 유도하여 이온의 이동이 쉽게 일어나며 이온/전하 이동 거리를 단축하므로 EDLC의 속도 성능이 향상되도록 하는 것으로 보고되었다[37]. 이에 따라 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_600, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800의 경우 메조 기공이 발달하여 우수한 정전용량 유지율을 나타내는 것으로 판단된다. PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700의 경우 미세 기공의 비율은 낮지만, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_600보다 높은 온도에서 열처리됨에 따라 전도성이 증가하여 전기 저항값이 낮아졌으며, 그 결과 유사한 정전용량 유지율을 나타낸 것으로 판단된다. 제조된 EDLC 셀을 2.5 A/g의 전류밀도로 10,000사이클 동안 반복 충방전하여 수명 성능을 평가한 결과를 Figure 10에 나타내었다. PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_500은 사이클 진행에 따라 쿨



**Figure 11.** Ragone plot of the prepared samples and commercial Norit carbon electrodes.

**Table 6.** Power density and energy density of the prepared samples and commercial Norit carbon electrodes

Sample		0.1 A/g	0.2 A/g	0.5 A/g	1.0 A/g	2.5 A/g
PB_ZnCl <sub>2</sub> _500	Power density	45.01	84.65	178.23	318.43	643.75
	Energy density	2.04	1.74	1.19	0.71	0.36
PB_ZnCl <sub>2</sub> _600	Power density	43.68	85.76	194.16	337.67	755.54
	Energy density	2.72	2.53	2.05	1.50	0.84
PB_ZnCl <sub>2</sub> _700	Power density	44.94	89.06	212.96	402.72	879.17
	Energy density	3.91	3.71	3.25	2.68	1.71
PB_ZnCl <sub>2</sub> _800	Power density	46.31	90.45	212.43	389.31	879.68
	Energy density	3.52	3.32	2.83	2.27	1.47
Norit-carbon	Power density	49.46	97.59	236.24	436.54	764.13
	Energy density	3.15	3.04	2.76	2.43	1.91

롱 효율의 변동 폭이 다른 샘플에 비하여 상대적으로 크게 나타나 전기화학적 안정성이 부족한 것으로 판단되었으며, 이외의 샘플은 10000 사이클 충방전 후에도 100%의 쿨롱 효율을 나타내어 수명 성능이 우수한 것으로 확인되었다.

식 (2)와 (3)을 이용하여 에너지 밀도와 전력 밀도를 계산하여 Ragone plot을 그리고 이를 Figure 11과 Table 6에 나타내었다.

$$E \text{ (energy density)} = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2)$$

$$P \text{ (power density)} = \frac{V^2}{4R} \quad (3)$$

Where,

C: capacitance

V: voltage

R: resistance

제조한 활성탄의 EDLC 전극재로서의 성능을 기존의 활성탄과 비교하기 위하여 상용 EDLC 활성탄인 Norit-carbon, 이중 원소가 도핑된 탄소 재료 기반 활성탄과 결과를 비교하였다. PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_500과 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_600은 Norit-carbon 대비 모든 전류밀도에서 낮은 에너지 밀도를 나타내었다. PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800은 저 전류밀도에서는 Norit carbon 대비 우수한 에너지 밀도를 나타내었지만, 0.5 A/g 이상의 전류밀도에서는 낮은 전력 밀도를 나타내었다. PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700은 2.5 A/g에서는 Norit carbon 대비 낮은 에너지 밀도를 보이지만, 대부분의 전류밀도에서 더 큰 에너지 밀도를 나타냄에 따라, 상용 활성탄인 Norit carbon 대비 에너지 밀도는 높고 전력 밀도는 유사하여 우수한 전기화학적 성능을 나타내는 것으로 판단된다.

## 4. 결론

본 연구에서는 페인트와 잉크 등에 널리 사용되는 프탈

로시아닌계 유기안료인 C.I. Pigment Blue 15:3을 전구체로 중성 활성화제인 ZnCl<sub>2</sub>를 활성화제로 500, 600, 700, 800 °C에서의 열처리로 탄화 및 활성화하여 활성탄을 제조하고 표면 모폴로지, 결정 구조, 기공 구조를 분석하여 활성화 온도에 따른 구조적 변화를 고찰하였으며, 전기화학적 특성을 평가하여 EDLC 전극 소재로서의 응용 가능성을 연구하였다.

열처리 온도에 따른 표면 모폴로지 차이는 관측되지 않았으며 800 °C에서 열처리 시 가장 높은 탄소 비율이 확인되었다. 또한, 800 °C에서 열처리 시 가장 우수한 흑연 결정구조의 발달을 확인하였다. 제조된 활성탄은 모두 1800 m<sup>2</sup>/g 전후의 비표면적을 나타냈으며, PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700이 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 전해질 이온의 흡착에 유용한 0.7–2.0 nm 사이의 마이크로 기공이 가장 발달한 구조를 보였다.

전기화학적 성능은 0.7–2.0nm 사이의 마이크로 기공이 가장 많이 발달한 구조를 가지는 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700이 가장 우수한 정전용량을 나타냈다. PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_700과 PB\_ZnCl<sub>2</sub>\_800은 상용 활성탄인 Norit carbon 대비 유사한 출력 밀도를 가지면 우수한 에너지 밀도를 가지는 것으로 확인되었다.

따라서, C.I. Pigment Blue 15:3 전구체를 ZnCl<sub>2</sub> 활성화제와 단순 혼합하고 700 또는 800 °C에서 열처리하여 제조한 활성탄은 우수한 전기화학적 성능을 나타내어 추후 기존의 EDLC 전극 소재를 대체할 가능성이 높은 것을 확인하였다.

**감사의 글:** 이 논문은 2023학년도 경북대학교 연구년 교수 연구비에 의하여 연구되었음.

## References

1. Y. Liang, C. Z. Zhao, H. Yuan, Y. Chen, W. Zhang, J. Q. Huang, D. Yu, Y. Liu, M. M. Titirici, and Y. L. Chueh, "A Review of Rechargeable Batteries for Portable Electronic Devices", *InfoMat*, 2019, 1, 6–32.

2. B. Li, F. Dai, Q. Xiao, L. Yang, J. Shen, C. Zhang, and M. Cai, "Nitrogen-doped Activated Carbon for a High Energy Hybrid Supercapacitor", *Energy & Environ. Sci.*, 2016, **9**, 102–106.
3. B. E. Conway(s), "Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications of the Book", Springer Science & Business Media, Location, 2013.
4. P. Sharma and T. Bhatti, "A Review on Electrochemical Double-layer Capacitors", *Energy Conversion and Management*, 2010, **51**, 2901–2912.
5. S. Karthikeyan, B. Narenthiran, A. Sivanantham, L. D. Bhatlu, and T. Maridurai, "Supercapacitor: Evolution and Review", *Materials Today: Proceedings*, 2021, **46**, 3984–3988.
6. A. Chu and P. Braatz, "Comparison of Commercial Supercapacitors and High-power Lithium-ion Batteries for Power-assist Applications in Hybrid Electric Vehicles: I. Initial Characterization", *J. Power Sources*, 2002, **112**, 236–246.
7. L. Wei and G. Yushin, "Nanostructured Activated Carbons from Natural Precursors for Electrical Double Layer Capacitors", *Nano Energy*, 2012, **1**, 552–565.
8. M. Fujishige, I. Yoshida, Y. Toya, Y. Banba, K.-I. Oshida, Y.-S. Tanaka, P. Dulyaseree, W. Wongwiriyapan, and K. Takeuchi, "Preparation of Activated Carbon from Bamboo-cellulose Fiber and Its Use for EDLC Electrode Material", *J. Environ. Chem. Eng.*, 2017, **5**, 1801–1808.
9. P. Carrott and M. R. Carrott, "Lignin—from Natural Adsorbent to Activated Carbon: A Review", *Bioresource Technol.*, 2007, **98**, 2301–2312.
10. J. Cheng, Y. Liu, X. Zhang, X. Miao, Y. Chen, S. Chen, J. Lin, and Y. Zhang, "Structure Engineering in Interconnected Porous Hollow Carbon Spheres with Superior Rate Capability for Supercapacitors and Lithium-sulfur Batteries", *Chem. Eng. J.*, 2021, **419**, 129649.
11. K. Gergova, N. Petrov, and S. Eser, "Adsorption Properties and Microstructure of Activated Carbons Produced from Agricultural By-products by Steam Pyrolysis", *Carbon*, 1994, **32**, 693–702.
12. J. H. Kim, Y. J. Choi, J. S. Im, A. Jo, K. B. Lee, and B. C. Bai, "Study of Activation Mechanism for Dual Model Pore Structured Carbon Based on Effects of Molecular Weight of Petroleum Pitch", *J. Ind. Eng. Chem.*, 2020, **88**, 251–259.
13. R. García, J. L. Crespo, S. C. Martin, C. E. Snape, and S. R. Moinelo, "Development of Mesophase from a Low-temperature Coal Tar Pitch", *Energy & Fuels*, 2003, **17**, 291–301.
14. B. Jiang, Y. Zhang, J. Zhou, K. Zhang, and S. Chen, "Effects of Chemical Modification of Petroleum Cokes on the Properties of the Resulting Activated Carbon", *Fuel*, 2008, **87**, 1844–1848.
15. W. S. Heo, W. Kwon, T. Lee, S. Chae, J. B. Park, M. Park, E. Jeong, J. H. Lee, and S. G. Lee, "Structural Engineering of Carbon Host Derived from Organic Pigment Toward Physicochemically Confinement and Efficient Conversion of Polysulfide for Lithium-Sulfur Batteries", *Small Methods*, 2024, 2301401.
16. T. Ahn, W. Kwon, B. C. Bai, and E. Jeong, "Electrochemical and Physical Adsorption properties of Activated Carbon with Ultrahigh Specific Surface Area Using 2,9-dimethyl Quinacridone (2,9-DMQA)", *Carbon Lett.*, 2024, **34**, 2435–2446.
17. R. Christie and A. Abel, "Phthalocyanine Pigments: General Principles", *Phys. Sci. Rev.*, 2021, **6**, 671–677.
18. S. Q. Lomax, "Phthalocyanine and Quinacridone Pigments: Their History, Properties and Use", *Studies in Conservation*, 2005, **50**, 19–29.
19. R. R. Mather, "The Effect of Crystal Properties on the Manufacture and Application Performance of Copper Phthalocyanine Pigments", *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, 1999, **3**, 643–646.
20. R. Christie, "Pigments: Structures and Synthetic Procedures", The Oil & Colour Chemists' Association, Priory House, 1993.
21. R. Christie and A. Abel, "Phthalocyanine Blue Pigments", *Phys. Sci. Rev.*, 2021, **6**, 391–404.
22. K. Y. Lee, "Preparation and Evaluation of Copper Phthalocyanine Pigment Based Carbon Anode Materials for Lithium Ion Batteries", M.S. Thesis, Kyungpook University, Daegu, 2024.
23. S. Meng, Z. Mo, Z. Li, R. Guo, and N. Liu, "Oxygen-rich Porous Carbons Derived from Alfalfa Flowers for High Performance Supercapacitors", *Mater. Chem. Phys.*, 2020, **246**, 122830.
24. K.-Y. A. Lin, C.-H. Lin, and J.-Y. Lin, "Efficient Reductive Elimination of Bromate in Water Using Zero-valent Zinc Prepared by Acid-washing Treatments", *J. Colloid and Interface Sci.*, 2017, **504**, 397–403.
25. Y. Zhi, D. Xu, G. Jiang, W. Yang, Z. Chen, P. Duan, and J. Zhang, "A Review of Hydrothermal Carbonization of Municipal Sludge: Process Conditions, Physicochemical Properties, Methods Coupling, Energy Balances and Life Cycle Analyses", *Fuel Processing Technol.*, 2024, **254**, 107943.
26. Y. Liu, J. Xue, T. Zheng, and J. Dahn, "Mechanism of Lithium Insertion in Hard Carbons Prepared by Pyrolysis of Epoxy Resins", *Carbon*, 1996, **34**, 193–200.
27. K. Kaneko, C. Ishii, and M. Ruike, "Origin of Superhigh Surface Area and Microcrystalline Graphitic Structures of Activated Carbons", *Carbon*, 1992, **30**, 1075–1088.
28. B. S. Girgis, Y. M. Temerk, M. M. Gadelrab, and I. D. Abdullah, "X-ray Diffraction Patterns of Activated Carbons Prepared under Various Conditions", *Carbon Lett.*, 2007, **8**, 95–100.
29. K. S. Sing, "Reporting Physisorption Data for Gas/solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984)", *Pure Appl. Chem.*, 1985, **57**, 603–619.
30. H. S. Magar, R. Y. Hassan, and A. Mulchandani, "Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications", *Sensors*, 2021, **21**, 6578.
31. N. Kurra and Q. Jiang, "Supercapacitors", Storing Energy, Elsevier, 2022, pp.383–417.
32. M. S. Celiktas and F. M. Alptekin, "Conversion of Model Biomass to Carbon-based Material with High Conductivity by

- Using Carbonization”, *Energy*, 2019, **188**, 116089.
33. H. Tan, X. Wang, D. Jia, P. Hao, Y. Sang, and H. Liu, “Structure-dependent Electrode Properties of Hollow Carbon Micro-fibers Derived from Platanus Fruit and Willow Catkins for High-performance Supercapacitors”, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 2580–2591.
  34. S. Kumagai, M. Sato, and D. Tashima, “Electrical Double-layer Capacitance of Micro-and Mesoporous Activated Carbon Prepared from Rice Husk and Beet Sugar”, *Electrochimica Acta*, 2013, **114**, 617–626.
  35. D. Qu and H. Shi, “Studies of Activated Carbons Used in Double-layer Capacitors”, *J. Power Sources*, 1998, **74**, 99–107.
  36. R. Wang, Q. Li, L. Cheng, H. Li, B. Wang, X. Zhao, and P. Guo, “Electrochemical Properties of Manganese Ferrite-based Supercapacitors in Aqueous Electrolyte: The Effect of Ionic Radius”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, **457**, 9.
  37. J. Cheng, Y. Liu, X. Zhang, X. Miao, Y. Chen, S. Chen, J. Lin, and Y. Zhang, “Structure Engineering in Interconnected Porous Hollow Carbon Spheres with Superior Rate Capability for Supercapacitors and Lithium-sulfur Batteries”, *Chem. Eng. J.*, 2021, **419**, 129649.