

## 정전방사에 의한 PAN계 활성화 탄소 나노섬유 전극 제조와 EDLC 응용

김 찬<sup>†</sup> · 김종상\* · 이완진 · 김형섭\*\* · Dan D. Edie\*\*\* · 양갑승

광주시 북구 용봉동 300, 전남대학교 공과대학 응용화학공학부

\*전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14 전북대학교 공과대학 화학공학부

\*\*충남 천안시 입장면 홍천리 35-3, 한국생산기술 연구원

\*\*\*Department of Chemical Engineering, Clemson University, Clemson, Sc 29644, USA

(2002년 5월 13일 접수 : 2002년 8월 14일 채택)

## Preparations of PAN-based Activated Carbon Nanofiber Web Electrode by Electrostatic Spinning and Their Applications to EDLC

Chan Kim<sup>†</sup>, Jong Sang Kim\*, Wan Jin Lee, Hyung Sup Kim\*\*, Dan D. Edie\*\*\*, and Kap Seung Yang

Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, 300 Youngbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea

\*School of Chemical Eng. & Technology Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

\*\*Technical Textile Research Team, KITECH(Korea Institute of Industrial Technology)

\*\*\*Department of Chemical Engineering, Clemson University, Clemson, Sc 29644, USA

(Received May 13, 2002 : Accepted August 14, 2002)

### 요 약

PAN(polyacrylonitrile)을 DMF(dimethylformamide) 용매에 용해하여 정전방사법에 의해 평균 직경 400 nm의 나노섬유 웹을 제조하였다. 제조된 나노섬유 웹은 산화 안정화, 활성화 공정을 거쳐 활성화 탄소 나노섬유를 제조하여, 전기 화학적 특성과 비축전 용량을 측정하였다. 활성화 탄소 나노섬유의 비표면적은 1230 m<sup>2</sup>/g~800 m<sup>2</sup>/g으로 일반 활성탄소 섬유와 비교하여 다르게 활성화 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타냈으며, 활성화 에너지 값은 29.2 kJ/mol로 활성화 온도에 크게 영향을 받지 않고, 급격한 반응이 일어남을 알 수 있었다. 비축전 용량은 활성화 온도가 700°C, 750°C, 800°C의 경우 27 F/g, 25 F/g, 22 F/g으로 활성화 온도가 증가할수록 비표면적에 비례하여 낮아지는 경향을 나타냈다.

**Abstract :** Poly(acrylonitrile)(PAN) solutions in dimethylformamide(DMF) were electrospun to prepare webs consisting of 400 nm ultra-fine fibers. The webs were oxidatively stabilized, activated by steam and resulted to be activated carbon fibers(ACFs). The specific surface area was 800~1230 m<sup>2</sup>/g, which showed a trend of a decrease of the surface area with an increase in activation temperature, showing opposite behavior to the other ACFs. The activation energy of the stabilized fibers for the steam activation was determined as 29.2 kJ/mol to be relatively low indicating the easier activation than that of other carbonized fibers. The ACF webs were characterized by pore size and specific surface area which would be related to the specific capacitance of the electrical double layer capacitor (EDLC). The specific capacitances measured were 27 F/g, 25 F/g, 22 F/g at the respective activation temperature of 700°C, 750°C, 800°C, showing similar trend with the specific surface area i.e., the higher activation temperature was, the lower specific capacitance resulted.

**Key words :** Poly(acrylonitrile), electrostatic spinning, activated carbon fibers, electrical double layer capacitors (EDLC).

### 1. 서 론

전기이중층 캐퍼시터(electric double layer capacitors, EDLCs)는 차세대 전기에너지 저장장치로서 Hybrid Electric Vehicle(HEV) 및 연료전지(Fuel Cell) 차량 등의 전기 자동차용

전원 및 전자 제품의 순간 정전이나 전압변동에 따른 고 신뢰도의 메모리 백업용 전원으로써 개발이 강력히 요구되고 있는 추세이다. 전기 자동차용 순간 출력 전원용 대용량 전기이중층 캐퍼시터(EDLCs)의 탄소계 전극으로는 carbon alloy(carbon/metal composite)<sup>1)</sup>, foamed(aerogel) carbon<sup>2)</sup>, activated carbon<sup>3,4)</sup> 등이 주로 이용되어져 왔으며, 최근에는 전도성 고분자와 구조적으로 탄소 중간체의 특성을 갖는 polyacenic

<sup>†</sup>E-mail: ckim37@hanmail.net

semiconductor(PAS) 등의 새로운 형태의 EDLC 전극도 출현하고 있다.

일반적으로 전기이중층은 전해액과 도체의 계면에서 생기는 1분자 층의 박막으로써, EDLC의 용량  $C$ 와 전극면적  $S$ , 전해질 용액의 유전율  $\epsilon$ , 이온반경  $\delta$ 는 식 (1)과 같으며, 외부전계  $\phi_1$ 을 인가했을 때 축적전하량  $Q$ 는 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$C = \frac{\epsilon}{4\pi\delta} \times \int ds \quad (1)$$

$$Q = \frac{\epsilon}{4\pi\delta} \times \int ds \times (2\phi_1 - \phi_0) \quad (2)$$

즉, 전극의 비표면적은 EDLC의 용량과 직접적인 관계가 있으며, 필수적으로 전극재료는 큰 비표면적, 높은 전기전도도, 뛰어난 화학성을 지녀야 되기 때문에, 활성탄소 재료를 사용함으로써 용량이 큰 EDLC를 제조할 수 있다.

EDLC의 전극활물질로 가장 많이 이용되는 활성탄은 형태에 따라 분말상, 입상, 섬유상으로 제조되며, 주로 촉매담체나 용제 회수장치 등의 고성능 흡착제나 전극재료로 이용되고 있다. 활성탄소섬유(Activated carbon fibers, ACFs)는 분말이나 입상탄에 비하여 이론상 비표면적이 약 ~1000배 이상 크며, 섬유상이므로 직물이나 펠트, 종이상 등으로 제조가 가능한 장점을 지니고 있어 고성능 EDLC 및 전지의 상업적 응용 가능성은 매우 크며, 현재 시장이 형성되어 있는 메모리백업 용뿐만 아니라 향후 이동전화를 비롯한 휴대용 전자기기 외에도 전기자동차가 도입되면 대용량의 EDLC로의 응용이 기대되고 있다.

활성탄 세공은 크기에 따라 Micropore (<20Å), Mesopore (20~500Å), Macropore (>500Å)로 구분되고 있다. 특히 EDLC용 활성탄의 경우 주로 micropore가 80% 이상의 비표면적을 점유하고 있어 비교적 큰 전해질 이온이 세공내부의 전극표면에 전기 이중층을 형성하는 데에는 효과적이지 못하다. 그래서 최근에는 mesopore를 발달시킨 ACF나 활성탄이 이용되는 추세이다. 고용량 EDLC를 제조하기 위하여 이온반경이 큰 유기계 전해질을 사용할 경우, mesopore가 발달된 금속담지 ACF나 template 제조 방법을 이용하여 탄소재료의 세공구조를 제어하는 방법<sup>9</sup>도 보고되고 있다. 그러나 이와 같은 방법은 제조설비가 고가이며, 원료수급에 있어서도 제약을 받는 게 현실이다. 현재 상업화 되어 있는 ACF는 일반적으로 10 μm 이상의 직경을 가지고 있으며, 나노탄소 섬유를 원료로 한 것에 비하여 압착 가공중에 부서지기 쉽고 전해액과 접촉면이 상대적으로 작기 때문에 내부 저항이 큰 단점이 있다. 즉 나노섬유의 사용으로 전극의 두께가 얇아지면, EDLC는 에너지 밀도의 증가 및 내부 저항이 감소하여 충·방전 용량은 증가된다.

정전방사(Electrostatic spinning)는 고분자 용액이나 용융물에 높은 전압을 인가함으로써 고분자 쇄간의 조성된 정전기적인 반발력과 음극(-)과 양극(+) 사이에 발생하는 전기장을 이용하여 나노크기의 섬유를 제조하는 방법으로 나노미터 크기의 초극세 단섬유로 구성된 웹을 만들 수 있다<sup>7-12</sup>. 일반적으로 정전방사에 의해 생산되는 섬유는 고분자 용액의 농도와 인가된 전압에 의해 섬유직경이 결정되며, 섬유형성 메카니즘은 노즐의 끝에서 전하를 가진 고분자가 표면에서 안정된 삼각뿔 모양의 작은 용액의 방울이 형성되고, jet 영역을 통과한 후, 퍼짐 영역에서 많은 나노단위의 초극세 섬유로 만들어져 collector에 부직포상으로 집적된다. 이를 안정화, 탄소화, 활성화하여 카본나노파이버의 제조와 초고비표면적을 갖는 활성탄소 섬유를 제조함으로써

가공성이 우수한 대용량 EDLC 전극을 만들 수 있는 가능성이 있다. 이 방법의 장점은 웹(web)상으로 제조가 가능하여 전극 제조시 전기전도도 저하에 기여하는 접착제 및 도전체의 첨가가 불필요하며 2차 가공이 없어 가공성의 향상 및 유효 비표면적의 증가와 전도성 향상에도 기여할 것으로 생각된다.

본 연구에서는 섬유성형성 고분자인 PAN(polyacrylonitrile)을 출발물질로 하여 정전방사, 산화안정화, 활성화하여 활성화된 카본나노파이버를 제조하고, 이를 EDLC 전극에 응용한 연구 결과에 대해서 보고한다.

## 2. 실험

### 2.1 방사용액 제조

정전방사의 원료인 PAN(polyacrylonitrile)은 Aldrich사로부터 제공받았으며, 용매는 dimethylformamide(DMF)를 사용하였다. PAN을 DMF에 중량비로 5에서 20 wt.% 까지 조절하여 방사용액을 만들었다.

### 2.2 정전방사

고전압 직류발생장치는 (주)한영전자의 DC power supply (HYP-303D)에 고전압 발생기를 부착한 것을 사용하였으며, 방사용액을 피펫에 넣어 양극(+)을 접촉시키고, 집속롤러(collector)에는 음극(-)을 접촉시켰다. 이때 사용된 방사용액의 농도는 5 ~ 20 wt.%를 사용했으나 방사상태가 우수한 20 wt.%를 본 연구에서는 EDLC전극으로 사용했다. 직경이 0.5 mm인 방사노즐을 사용했으며, 방사구와 집속롤러의 거리(tip-to-collector distance: TCD)는 10 cm로 고정했다. 이때 사용된 전압은 20 kV였으며, 중력상태에서 방사했다. Fig. 1에는 본 실험에 사용된 정전방사장치의 모식도를 나타냈다.

### 2.3 산화안정화 및 활성화

정전방사된 PAN electro spun fiber web을 가로, 세로 10 cm×10 cm로 절단하여 열풍순환로에 넣고 분당 1l의 공기를 넣으면서 상온에서 280°C까지 분당 1°C씩 승온하면서 280°C에서 1시간 유지시켜 산화안정화 시켰다.

활성화 방법으로는 안정화된 시료를 가로, 세로 3 cm×5 cm로 절단하여 미리 예열된 전기로 안에 넣고, 스팀의 질소가스에 대한 농도를 28.6 vol.% 공급하면서 예약된 활성화 온도에서 30분간 유지시켜 활성화했으며, 활성화된 시료는 실리카겔이 충전

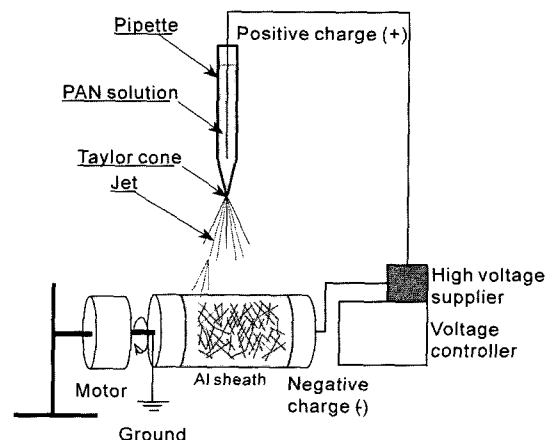


Fig. 1. Schematics of electrostatic spinning apparatus.

되어 있는 데시케이터 안에 보관하여 사용했다.

**2.4 EDLC 측정 및 분석**

전극 활물질로는 활성화된 나노섬유 웹을 정방형의 1.5 cm×1.5 cm로 절단하고, 전극사이에 PP(poly-propylene sheet (Celgard)) 분리막을 위치시켰으며, 집전체로는 SUS를 사용했다. 전해질로는 1 M KOH 수용액을 사용하여 충·방전 실험(Won A Tech Co. WBCS 3000 Battery Cycler)을 하였다. 여기서 구동전압은 0~0.9 V, 정전류 값은 0.5, 1, 2 mA/cm<sup>2</sup>로 하였다.

EDLC의 축전용량은 시간-전압 곡선에서 식 (3)에 의해 계산했다.

$$C = i \frac{\Delta t}{\Delta v} \tag{3}$$

Impedance는 two-electrode system으로 Impedance analyzer (Zahner IM6)를 사용하여 주파수범위 1 mHz에서 1 MHz로 하고, 전압진폭은 20 mV로 분석했다.

Cyclic voltammetry 분석은 2전극법으로 cycler(Won A Tech Co. WBCS 3000 Battery Cycler)를 사용하였고, voltage window는 -0.9 V에서 0.9 V로 하고 주사속도(scan rate)는 10mV/sec로 분석하였다.

정전방사, 안정화, 활성화된 시료의 모폴로지 분석은 SEM (Scanning Electron Microscopy, Hitachi, S-4100, Japan)을 사용하여 분석하였으며, 제조된 활성탄소섬유의 비표면적 측정 (Micromeritics Co. ASPS 2010, U.S.A)은 77 K에서 등온흡착 시켜 BET식을 적용하여 비표면적, 세공구조 및 분포 등을 계산했다.

**3. 결과 및 고찰**

Fig. 2에는 본 실험에 사용된 활성화 카본나노파이버의 제조 공정을 나타냈다. 레이온계의 활성탄소섬유는 이론적인 전구체 (precursor) 섬유는 탄소함량이 44.4% [(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>]로 낮아 안정

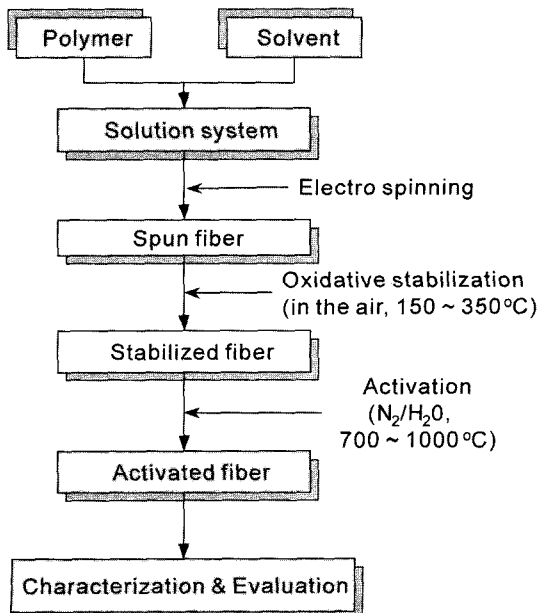


Fig. 2. Experimental procedure.

화 과정을 거친 다음 탄소화하여 활성화 수율을 향상시키나, PAN계나 피치(pitch)계의 경우는 안정화 과정을 거친 다음 바로 활성화하는 것이 일반적인 방법으로 알려져 있다<sup>13)</sup>. 이와 같은 방법은 공정상의 단축에 의한 제조원가의 절감에 기인한 것으로 본 실험에서도 안정화 후 활성화하여 실험을 진행했다.

Fig. 3은 공기와 질소 분위기하에서 PAN 정전방사 섬유의 열중량 분석을 분당 2°C씩 승온하여 실시한 열중량 분석 결과이다. 질소분위기하에서는 약 250°C부터 400°C까지 중량이 급격하게 감소하는 반면, 450°C 이상에서는 중량이 서서히 감소하여 800°C에서 수율이 약 40%로 고정되는 것을 알 수 있었다. 이것은 본 실험에 사용한 PAN 정전방사의 경우, 불활성 분위기하, 탄소 이외의 이종원소의 계의 방출이 250°C부터 450°C 사이에서 급격하게, 450°C 이상의 온도범위에서는 서서히 행해지는 것을 알 수 있었다. 공기중에서 열중량 분석한 결과 약 280°C부터 중량감소가 나타나 온도상승과 함께 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 PAN 정전방사가 낮은 온도에서는 공기중의 산소와 반응하다가 온도가 상승하면서 연소되는 반응이 활발하게 일어나는 현상으로 보여진다. 공기분위기하에서 초기 중량증가가 보이는 것이 일반적인 현상이나 본 실험에 사용한 정전방사의 경우, 중량증가 현상은 뚜렷하게 나타나지 않았다. 이것은 정전방사의 직경이 나노사이드로 용융방사(melt spinning)나 용융분사(melt-blown spinning) 등에 의해 제조된 탄소섬유 프리커서의 섬유직경과 비교해 수십에서 수백배 정도 작고 상대적으로 비표면적이 커 섬유내 확산, 고정되는 산소의 질량이 수소나 질소 등의 저분자 화합물의 계의 방출 질량에 비해 상대적으로 적어 나타나는 현상으로 추측된다. 본 실험에서도 산화안정화 조건을 설정하는데 있어 Fig. 3의 TGA 그래프를 이용했다.

Fig. 4에는 정전방사에 의한 PAN 정전방사 및 안정화 섬유의 SEM 사진이다. 방사된 섬유의 직경은 대부분 1 μm 이하의 것이 방사되었으며, 평균 400 nm 정도로 균일한 섬유를 얻을 수 있었다. 안정화된 섬유의 경우도 평균 400 nm 정도였으며, 방사시 섬유내 방울상이 있는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 5는 각각의 온도에서 활성화 시간에 따른 활성화 수율을

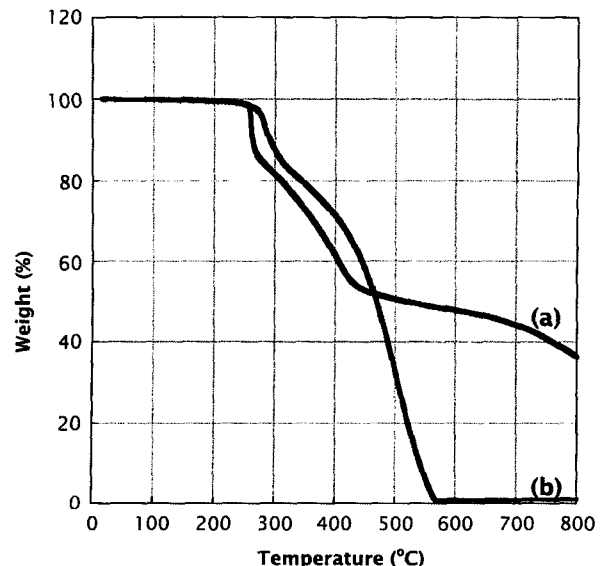


Fig. 3. TGA thermograms of electrospun PAN web (a) air and (b) nitrogen flow.

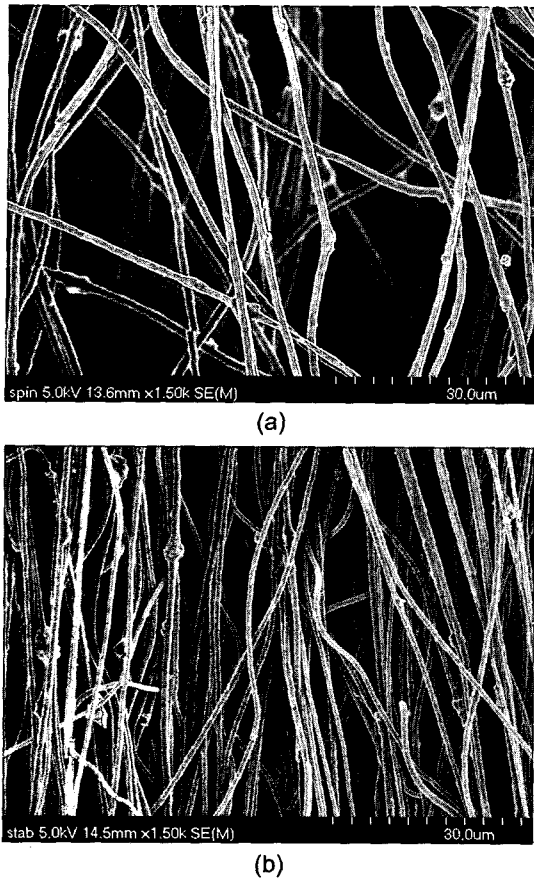


Fig. 4. SEM micrographs of PAN electrospun fiber webs (a) as spun (b) oxidatively stabilized web.

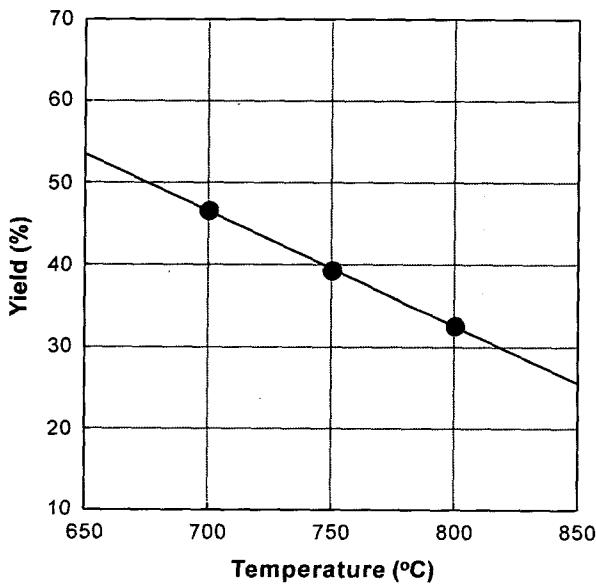


Fig. 5. Activation yield of stabilized PAN electrospun fiber web as a function of activation temperature.

나타냈다. 반응온도가 증가할수록 수율이 급격하게 감소하는 것을 알 수 있으며, 반응시간이 증가할수록 활성화 수율은 감소하

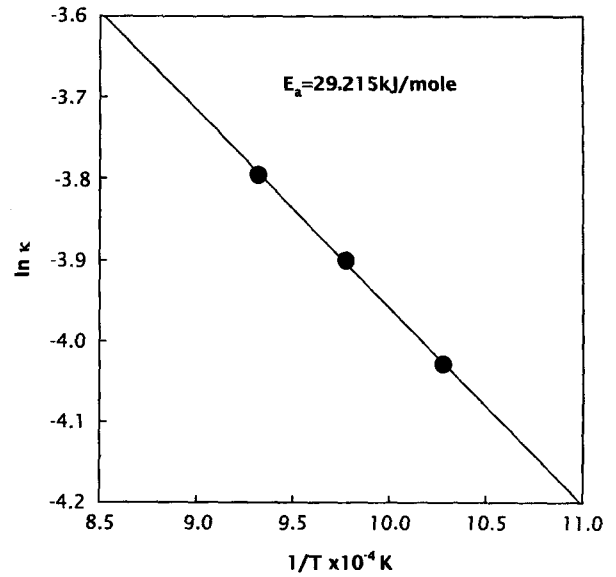


Fig. 6. Arrhenius plot and activation energy.

였다. 활성화 수율은 700°C의 경우 약 45% 정도였으며, 800°C에서는 32% 였다.

각 온도에서 반응시간별 활성화 반응 초기의 중량감소 속도로부터 얻은 활성화 속도와 온도변화에 대한 관계를 속도상수 k, 식 (5)와 Arrhenius 식 (6)을 이용하여 Fig. 6에 나타냈으며, 기울기로부터 활성화 에너지를 구하였다.

$$\frac{\Delta W}{W_0} = kt \tag{4}$$

$$k = Ae^{-E/RT} \tag{5}$$

여기에서 W0는 초기중량이며, ΔW는 시간 t에서 감소된 중량, A는 잣음율(frequency factor), e는 자연대수, R은 gas constant 이다.

활성화 에너지는 29.2 kJ/mol로 용융방사된 피치계 섬유와 비교해 매우 낮은 값을 나타냈다. Eom 등<sup>14)</sup>은 석유계 납사분해 잔유물(naphtha Cracking Bottom Oil)을 열처리하여 등방성 피치를 만든 후 Co, Cu, Ag 등의 금속입자를 1 wt.% 함유시켜 용융방사, 안정화, 1000°C에서 1시간 탄소화시킨 후 활성화하여 금속함유 활성화탄소섬유를 제조하였다. 이때 활성화 조건으로는 수증기와 질소가스의 비율을 0.5 및 2 vol.%의 혼합물을 이용하여 활성화했을 경우, 활성화 에너지 값은 사용한 금속에 따라 Co는 93 kJ/mol, Cu는 141 kJ/mol, Ag는 93 kJ/mol의 값을 나타냈다. 또한 Lee 등<sup>15)</sup>은 143kJ/mol, Djuricic 등<sup>16)</sup>은 127.3 kJ/mol의 활성화 에너지 값을 보고하였다.

이와 같은 결과는 제조조건 및 원료의 특성에 근거한 것으로 설명된다. 용융방사나 용융분사 방법에 의해 제조된 섬유와 비교해 섬유직경이 매우 작아 상대적으로 비표면적이 크기 때문에 활성화 초기에 수증기의 접촉면적이 커 초기 산화속도가 크고 수증기가 상대적으로 높아(28.6 vol%) 나타난 결과로 보인다. 또한 본 실험에 사용된 프리커서 섬유가 안정화 상태에서 활성화가 시작되기 때문에 탄소화 상태에 비해서 결정화도가 낮아 산화제인 물분자의 확산 속도가 상대적으로 크기 때문에 나타난 결과로 생각된다.

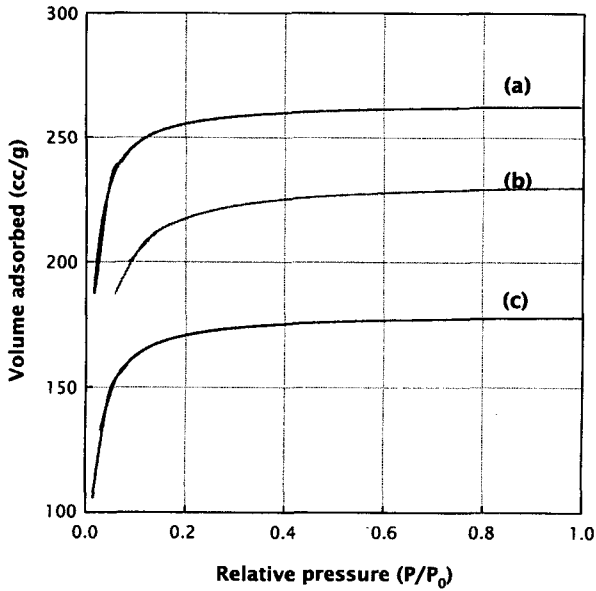


Fig. 7. Nitrogen adsorption isotherms at 77 K of the activated carbon nanofibers ; (a) 700°C, 30 min, (b) 750°C, 30 min, and (c) 800°C, 30 min.

Fig. 7에는 각각의 온도와 활성화 시간을 달리하여 활성화시킨 시료의 질소흡착에 의해 얻어진 흡착등온곡선이다. 모든 활성화 섬유는 흡착등온곡선은 초기 흡착량이 큰 전형적인 Type I의 곡선에 해당되어 활성화탄소섬유에 생성된 기공은 대부분 미세공임을 알 수 있었다<sup>17)</sup>. 활성화 온도가 증가할수록 흡착량이 감소하는 경향을 나타냈으며, 가장 낮은 흡착량을 보인 800°C에서 30분 활성화시킨 시료(Fig. 7(c), 60% burn off)의 경우, 상대압(P/P<sub>0</sub>)이 0.2일때 170 cm<sup>3</sup>/g을 넘었으며, 가장 높은 흡착량을 보인 700°C에서 30분 활성화시킨 시료(Fig. 7(a), 65% burn off)의 경우는 상대압(P/P<sub>0</sub>)이 0.2일때 270 cm<sup>3</sup>/g을 넘는 흡착량을 보였다. 이와 같은 결과는 용융분사나 용융방사된 섬유의 반대되는 현상으로 정전방사에 의한 섬유의 직경이 작아 활성화 온도가 상승함에 따라 섬유표면에 미세공을 형성시키기 보다는 미세공끼리의 합체에 의해 비표면적이 감소되는 현상으로 보인다<sup>13)</sup>.

Table 1에 BET식으로 구한 비표면적, 총기공용적, 평균기공 크기를 정리하였다. 활성화 시간을 30분으로 고정하고, 활성화 온도를 증가시켰을 경우, 비표면적, 총기공 용적은 감소하는 것으로 나타났다. 특히, 활성화 온도가 증가하면 미세공(micropore) 용적은 감소하고, 중기공(mesopore) 용적이 상대적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 700°C에서 활성화 시켰을 경우, 미세공 용적이 64% 였던 것이 800°C에서는 38%로 약 2배 가까이 감소했으며, 이것은 활성화 온도가 증가할수록 섬유표면에 형성되어 있던 미세공끼리 합체하면서 세공이 커져 비표면적이 감소하는 것을 의미하고 있다. 그러나 평균기공 크기에는 활성화

온도에 따른 변화는 크게 관찰할 수 없었으나 일반적인 활성화탄소섬유의 평균기공 크기가 보통 20Å 미만인 것을 감안하면 그것보다는 큰 것을 알 수 있었다.

기체활성화에 의한 활성화탄소섬유의 제조시 활성화 온도를 증가시키면 보통 900°C~1000°C까지는 비표면적이 증가하나 그 이상의 온도에서는 미세공끼리의 합체 및 고온 탄소화에 의한 고밀도화가 동시에 진행되어 활성화 좌석이 적어져 비표면적은 감소하는 경향을 보이는 게 일반적인 현상이다. 그러나 본 실험에 사용된 시료의 경우는 용융분사나 용융방사에 의해 제조된 활성화탄소섬유에 비해 직경이 수십에서 수백배 정도 작아 Fig. 7이나 Table 1에서와 같이 활성화 온도를 증가할 수록 섬유 표면에 형성되는 미세공끼리의 합체에 의한 중기공 용적이 커져 비표면적은 감소한 것으로 생각된다.

Fig. 8에는 각각의 온도에서 활성화시킨 시료의 SEM 사진을 배율별로 나타냈다. 활성화 온도가 증가할수록 섬유경이 작아지는 것을 볼 수 있으며, 이때 평균 섬유 직경은 300~400 nm 정도 되는 것을 확인할 수 있었다. 활성화 온도의 증가와 함께 섬유경이 작아지는 것은 열처리 온도에 의한 섬유내 탄소원자의 고밀도화와 산화에 의한 질량감소가 증가하였기 때문으로 추측된다.

Fig. 9에는 상온에서 전류밀도를 0.5, 1, 2 mA/cm<sup>2</sup>로 했을 때 시간에 따른 방전곡선을 나타냈다. 그림에서와 같이 방전곡선이 선형인 것으로 보아 구동전압 0~0.9 V에서 이상적인 EDLC의 충·방전 곡선을 나타내고 있다고 생각되며, 전압강하(IR-drop)의 경우는 1 M KOH 수용액 전해질에서 0.1~0.2 V 정도였으며, 활성화 온도가 증가할수록 낮아지는 경향을 나타냈다.

Fig. 10에는 1 mA/cm<sup>2</sup>로 방전했을 때 1 M KOH 수용액 전해질에서 활성화 온도 및 충·방전에 따른 비축전 용량을 나타냈다. 활성화 온도에 따른 비축전 용량은 22~27 F/g 정도였으며, 활성화 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타냈다. 이것은 활성화 온도상승과 함께 비표면적이 감소한 결과로 추측할 수 있으며, Endo등<sup>3)</sup>이 발표한 활성화탄(activated carbon)을 분극성 전극으로 사용한 경우와 거의 비슷한 결과를 나타내고 있다.

Fig. 11은 활성화 온도에 따라 제조된 전극의 10 mV/sce의 주사속도로 cyclic voltammograms(CV)를 나타낸 그림이다. 그림에서 볼 수 있는 것과 같이 산화, 환원과 관련된 피크는 관찰할 수 없는 전형적인 탄소재료의 CV곡선을 나타내고 있다. 활성화 온도가 700°C에서 800°C로 증가할수록 비교적 CV곡선의 모양이 정방형에 가까워져 나타나는 것을 알 수 있었다.

Fig. 12는 PAN을 정전방사해 안정화, 활성화하여 제작된 EDLC의 1M KOH 수용액 전해질에서의 Impedance Nyquist plot 이다. Fig. 12에서 R<sub>1</sub>값은 전해액과 관련된 저항으로 전해액의 이온전도도와 전극자체의 전기전도도에 의해서 결정되며, R<sub>2</sub>는 반원의 연장선과 실수부분과의 교점으로 전하이전 저항(charge transfer resistance)이다. 따라서 이 R<sub>2</sub>값은 전극과 전해액 사이의 계면현상을 나타내는 값으로 전하의 이동자유도, 전극의 전도도 및 전극과 전하의 비접촉면적에 의해서 결정되는

Table 1. Various properties of activated carbon nanofibers.

Sample	Burn off(%)	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Average pore diameter (Å)	Pore volume fraction (%)		Total pore volume (cc/g)
				Micropore	Mesopore	
AC700	50	1230	31	64	36	0.55
AC750	60	1100	30	58	42	0.46
AC800	70	850	32	38	62	0.37

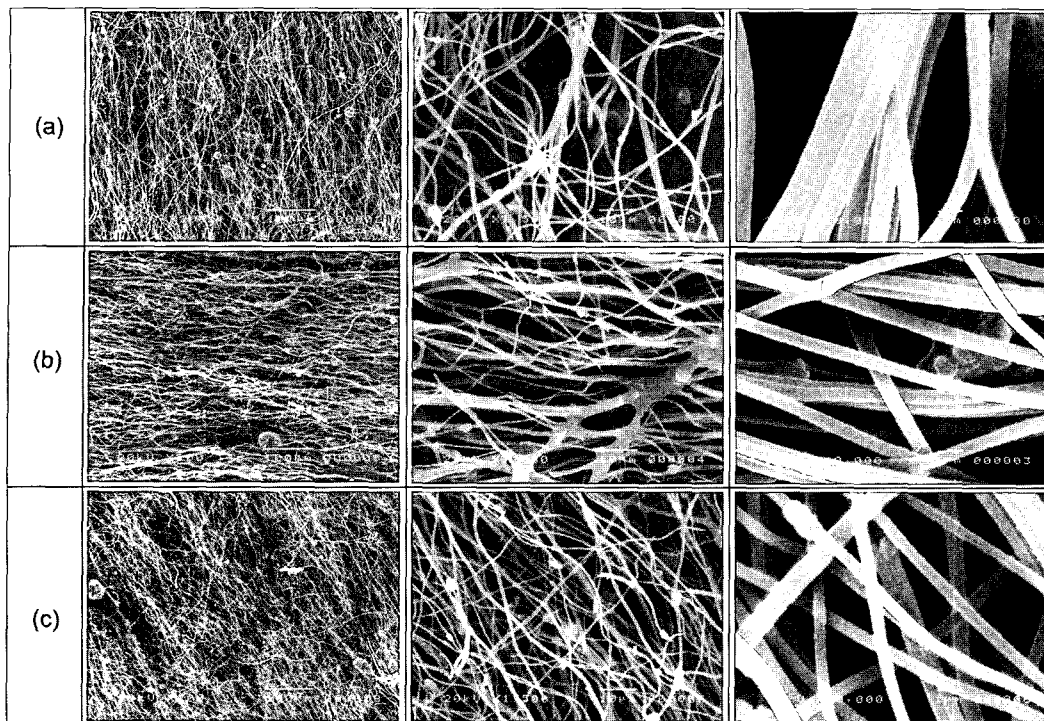


Fig. 8. SEM micrographs of PAN-based activated carbon nanofiber web at various temperatures (a) 700°C, (b) 750°C, and (c) 800°C.

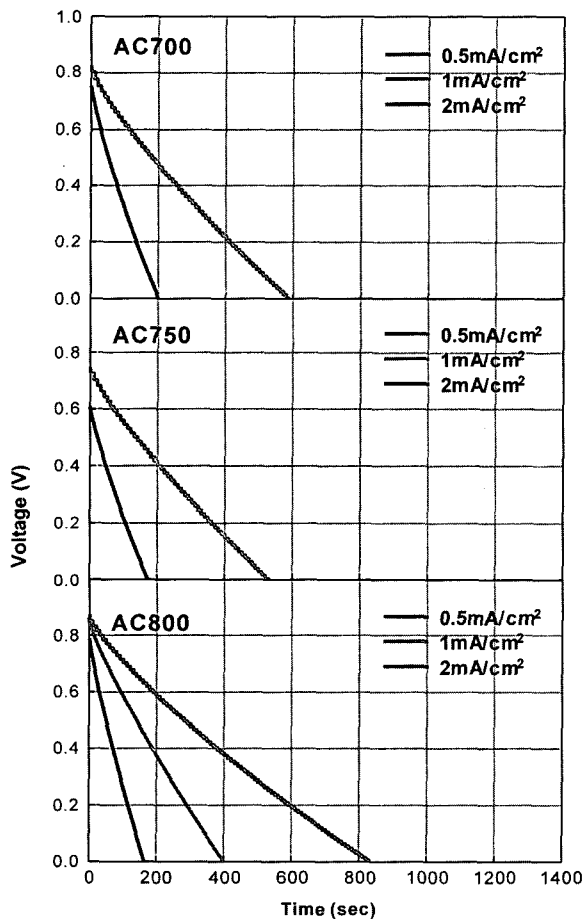


Fig. 9. Discharge curves at various discharge current densities.

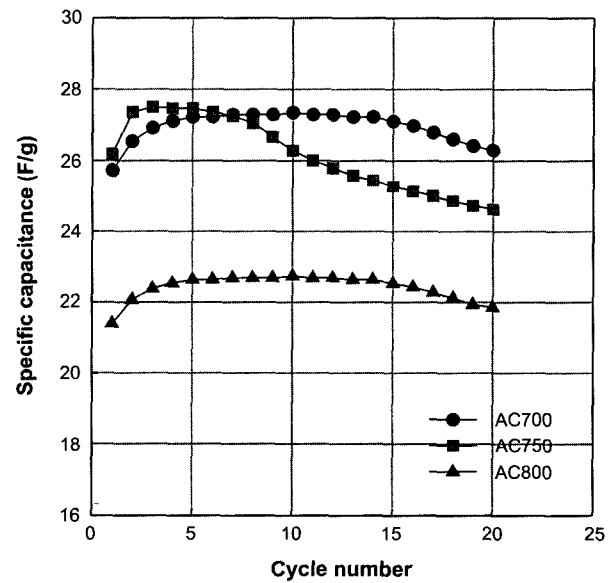


Fig. 10. Specific capacitances: voltage window, 0~0.9 V; current density : 1 mA/cm<sup>2</sup>.

값이다. 따라서 이 값은 활성화 온도가 커짐에 따라 전극표면의 세공의 크기가 증가하고, 활성화 온도의 상승에 의한 전극의 결정화도가 증가했을 것으로 보이기 때문에 전극표면에서 전하의 이동도가 커지고 전극의 전기전도도가 증가해  $R_2$  값이 감소했을 것으로 보인다<sup>18)</sup>. Fig. 12에서 알 수 있듯이 전해질의 이온전도도와 전극자체의 전기전도도와 관련된  $R_1$ 은 1 M KOH 수용액 전해질에서 0.6 Ω을 나타냈으며,  $R_2-R_1$  값은 활성화 온도가 800°C인 시료에서 6.2 Ω으로 가장 낮은 값을 나타내었다. 반구

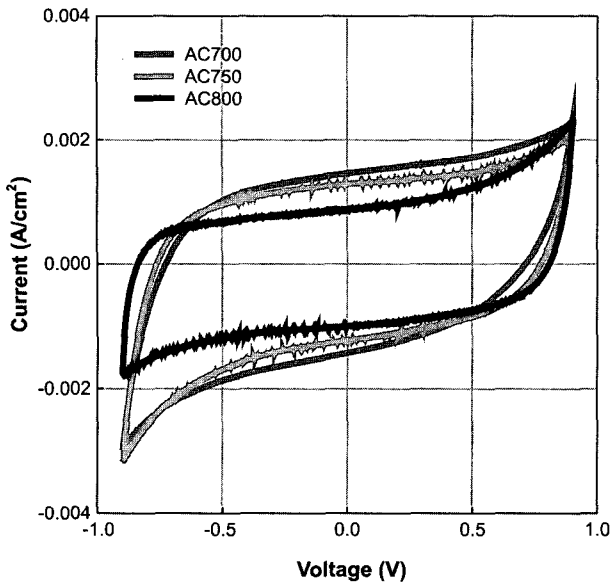


Fig. 11. Cyclic voltammograms of PAN-based activated carbon nanofiber electrodes in 1 M KOH electrolyte.

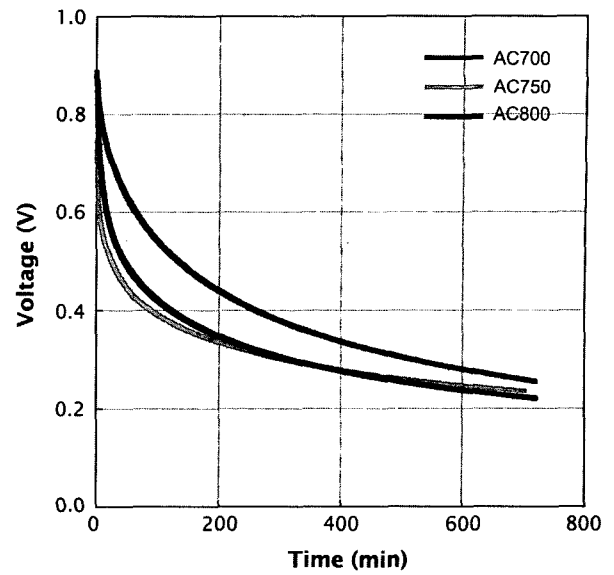


Fig. 13. Self-discharge characteristic of EDLC using PAN-based activated carbon nanofiber electrodes at 1 M KOH.

(semicircle)는 미소하지만 활성화 온도가 증가할수록 작아지는 경향을 나타냈으며, 이는 ESR(equivalent series resistance)가 작아지고 있음을 의미한다. 또한 저주파수 영역에서 45° 기울기를 가지는 Warburg impedance와 벌크저항을 연결한 기울기는 활성화 온도가 증가할수록 급격하게 나타났다. 이는 결국 모든 저항면에서 활성화 온도가 800°C인 경우가 가장 낮은 값을 가지나 Fig. 10의 비축전용량과는 일치되지 않는 경향을 나타내

고 있다. 이와 같은 결과는 700°C~800°C까지 활성화 시킨 PAN 활성화 나노섬유의 경우, 비축전 용량은 식 (1)에서와 같이 전극이 가지는 비표면적에 지배적인 영향을 받는 것으로 생각된다.

Fig. 13은 각각의 시료를 0.9 V까지 충전한 후 자가방전(self-discharge) 특성을 비교한 것이다. 그림에서와 같이 12시간 방전 후 모든 시료가 0.25 V까지 유지하고 있는 것으로 나타났다.

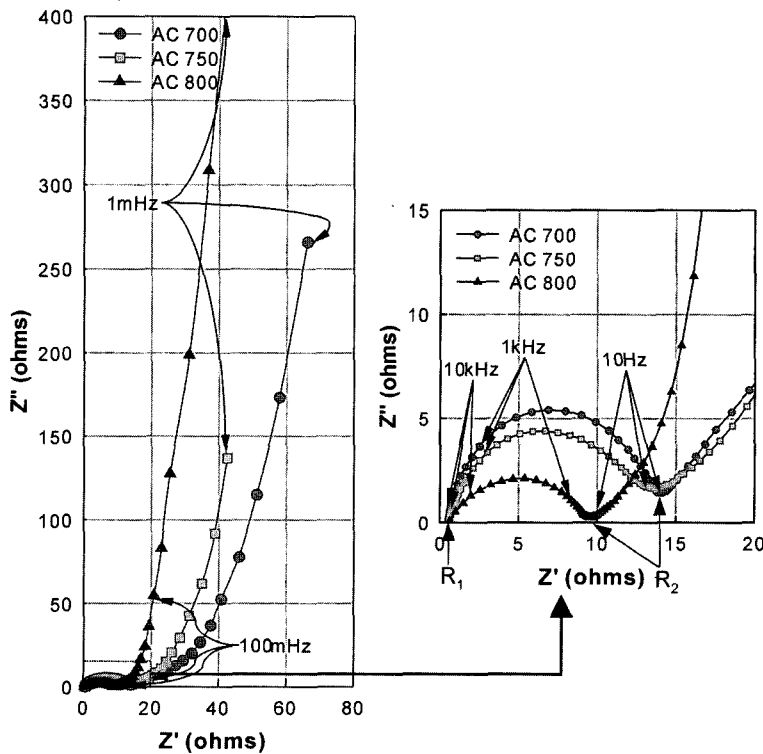


Fig. 12. Impedance Nyquist plots of an EDLC (AC signal level, 20mV ; frequency range, 1 mHz~1 MHz).

#### 4. 결 론

PAN을 DMF 용매에 용해하여 정전방사에 의해 PAN 정전방사 섬유를 제조한 다음 안정화, 활성화하여 EDLC 측정을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) PAN을 DMF에 용해하여 정전방사함으로써 정전방사 섬유의 평균직경이 400 nm의 나노섬유를 제조할 수 있었다.

2) PAN 정전방사 섬유를 안정화, 활성화하였을 경우 활성화 에너지는 29.2 kJ/mol 이었으며, 활성화 온도에 의해 크게 영향을 받지 않으면서 비교적 빠른 속도로 활성화가 진행됨을 알 수 있었다.

3) BET 분석결과 활성화 온도가 증가할수록 비표면적이 감소하는 경향을 나타냈으며, 비표면적은 1230~850 m<sup>2</sup>/g 이었다.

4) EDLC 측정결과 비축전 용량은 22~27 F/g 정도였으며, 바인더 및 도전재 첨가 등의 2차 가공이 필요 없는 가공성이 우수한 전극을 제조할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 목적기초 연구 (과제번호 : R01-2000-00389-0)에 의해 지원된 것임을 밝힙니다.

#### 참고문헌

1. S. Sarangapani, B. V. Tilak, and C. P. Chen, *J. of The Electrochem. Soc.*, **143**, 3791 (1996).
2. R. Saliger, U. Fischer, C. Herta, and J. Fricke, *J. of Non-Cryatalline Solids*, **225**, 81 (1998).
3. M. Endo, Y. J. Kim, T. Maeda, K. Koshiba, K. Katayama, and M. S. Dresselhaus, *J. Mater. Res.*, **16**, 3402 (2001).
4. G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen, and D. Aurhach, *J. of The Electrochem. Soc.*, **147**, 2486 (2000).
5. S. Shiraishi, H. Kurihara, and A. Oya, *Carbon Science*, **1**, 133 (2001).
6. T. Kyotani, *Tanso*, **199**, 176 (2001)(in Japanese).
7. J. Doshi and D. H. Reneker, *J. Electrostatics*, **35**, 151 (1995).
8. C. J. Buchko, L. C. Chen, Y. Shen, and D. C. Martin, *Polymer*, **40**, 7397 (1999).
9. D. H. Reneker and I. Chun, *Nanotechnology*, **7**, 216 (1996).
10. J. S. Kim and D. H. Reneker, *Polymer Eng. & Sci.*, **39(5)**, 849 (1999).
11. J. M. Deitzel, J. D. Kleinmeyer, J. K. Hirvonen, and N. C. B. Tan, *U.S. Army Research Report*, ARL-TR-2415, 2001.
12. K. Tang and R. D. Smith, *Int. J. Mass Spec. & Ion Processes*, **162**, 69 (1997).
13. H. K. Tatemoto, *et al*, "Application technology of Activated Carbon", Technosystems, Tokyo, 2000
14. S. Y. Eom, T. H. Cho, J. H. Cho, and S. K. Ryu, *Hwahak Konghak*, **38**, 591(2000).
15. D. W. Lee, J. K. Lee, B. S. Rhee, and S. K. Ryu, *Hwahak Konghak*, **27**, 777 (1989).
16. L. Djuricic, and M. Polovina, 4th Int. Carbon Conference, Baden Baden, 332, 1986.
17. T. Li and X. Zheng, *Carbon*, **33**, 469 (1995).
18. Y. O. Choi, K. S. Yang, and J. H. Kim, *Electrochemistry*, **69**, 837(2001).