

## Ketjenblack 전도제 혼합량에 따른 EDLC용 탄소나노섬유 전극의 특성

최원경<sup>†</sup>

단국대학교 공학대학

## Characterization of Carbon Nanofiber Electrode with different Ketjenblack Conducting Material Mixing Amount using EDLC

WEON-KYUNG CHOI<sup>†</sup>

School of Engineering, Dankook University,  
29 Anseo-dong, Cheonan 330-714, Korea

### ABSTRACT

Carbon nanofibers with nano-sized structures were evaluated as a active material using supercapacitor electrode which could store electrochemical energy reversibly. A feasibility of EDLC electrode was estimated with specific surface area measurement by BET method and mesopore structure of carbon nanofiber surface could be explained electrochemical absorption-desorption in aqueous electrolyte. A capacitance of carbon nanofiber electrode was increased gradually, depending on the ratio of Ketjenblack as a conducting material. Ketjen Black 20~25 wt. % ratio in electrode was observed a suitable amount of conducting material by cyclic voltametry results.

**KEY WORDS** : electric double layered capacitor(전기이중층 커패시터), carbon nanofibers (탄소나노섬유), Ketjen black(케첸블랙), conducting material(전도제), cyclic voltametry (순환전류측정법)

### 1. 서 론

전기를 저장하는 장치인 커패시터는 오래전부터 콘덴서 또는 축전기라고도 불려왔다. 최초의 커패시터는 1700년대부터 발명되었던 라이덴병이다. 이후 물리적, 화학적 방법을 이용한 다양한 콘덴서가 발명되어 휴대용 전자기기 사용의 보편화와 더

불어 이제 전기화학 축전지는 2차전지와 함께 고출력 에너지 저장 장치, 전력 공급원으로서 많은 분야에서 사용되고 있다<sup>1-4)</sup>. 전기에너지 저장장치로 충방전 가능한 2차전지(Ni-MH 전지, Li-ion 전지, Ni-Cd 전지 등)들이 주로 사용되어 왔으나 최근 고용량 전기화학 커패시터의 등장은 고에너지 출력 밀도면에서 2차전지의 단점을 극복할 수 있는 대안으로 제시되고 있으며 이에 대한 연구들이 많이 보고되고 있다.

<sup>†</sup>Corresponding author : cwk5145@hanmail.net

수퍼커패시터(super capacitor)는 전극/전해질 계면 부근의 전기 이중층에서 정전기적 인력에 의해 나타나는 전하 분리에 의한 전기화학 이중층 용량 및 가역적인 faradaic 산화/환원 반응 결과로 생성되는 의사용량(pseudo capacitance)을 이용하여 전하를 저장하는 장치이다. 수퍼커패시터는 두 종류로 나눌 수 있고 그 중 하나인 전기 이중층 축전지(EDLC)에는 전극활물질로 활성탄이 주로 사용되고 있으며 전기화학적 이론값에 도달하지 못하는 축전용량을 나타낸다. 탄소나노섬유(CNFs)는 저밀도, 다공성의 섬유구조를 갖고 있으므로 전기화학적 흡착을 이용한 EDLC의 가능성은 많은 연구자들에 의해 연구되어 왔으며 주로 탄소나노섬유의 표면 특성개선과 첨가제 영향 등에 대한 연구들이 주로 이루어 졌다<sup>5-8)</sup>. 탄소나노섬유의 전극 제조 방법은 활성탄, 활성탄섬유 등 기존의 탄소소재를 이용하는 전극제조 방법이나 흑연을 사용하는 2차전지 음극제조 방법과 유사한 방법이 사용되고 있다<sup>9, 10)</sup>. 탄소나노섬유를 이용하는 대부분의 전극제조는 기존의 탄소재료 전극제조에 사용하는 첨가물질과 동일하거나 유사한 제품들이 사용되고 있다. 소수성 탄소재료의 불완전 젖음(wetting)이 나타나기 때문에 밀도가 작은 나노구조체 탄소나노섬유를 활물질로 사용하는 경우 첨가물질들의 혼합비율, 건조 온도, 용매 농도 등 여러 조건에 대한 전극제조 방법을 체계적으로 확립해야 한다. 탄소나노섬유를 이용한 EDLC의 개발은 아직도 기초적 연구 단계이며, 전극활물질에 대한 다양한 연구방법들이 제시되고 있다. 전극활물질로 사용하는 탄소나노섬유의 화학적 처리나 이종 재료를 이용한 복합화 등 전극활물질에 대한 연구결과들이 많이 보고되고 있다. EDLC용 전극의 상용화를 위한 탄소나노섬유 전극 개발은 탄소나노섬유 자체 개선을 통한 성능 향상과 함께 고성능 고성능 EDLC 개발을 위해 적절한 전극제조 공정을 확립하는 연구가 우선적으로 실행되어야 한다.

전극제조 공정은 전극활물질과 함께 첨가제로 사용하는 전도제, 바인더 등에 대한 재료선택, 화학적 처리 공정, 혼합방법 등을 체계적으로 조사하여 최적의 전극 성능을 실현시키는 연구들이 진행되고 있다. 전극활물질 재료가 선택되면, 전도성이 우수한 금속이나 탄소 집전체 표면에 전극활물질이 물리적으로 안정하게 결합되어 전기화학적 충방전 과정 중 우수한 전도성과 함께 전극재료의 파괴 등이 나타나지 않는 내구성이 우수한 전극을 제작하는 것이 제조 공정 연구의 목표가 된다. 전도제의 역할은 전극 전체 중량의 극히 일부를 차지하지만 실제 전기화학적 충방전 과정 중 활물질과 집전체, 활물질과 활물질 사이의 전하이동 속도를 높여주는 핵심역할을 하고 있으며 전도제로는 주로 금속분말이나 이흑연성 탄소(soft carbon) 등이 사용되고 있다. 전극활물질을 금속 집전체와 견고하게 결합시키고 전극활물질과 탄소 전도제의 안정한 구조체를 형성시키기 위해서 사용되는 첨가제가 결합제이다. 결합제는 충방전 과정 중에 화학적 변화가 동반되지 않는 저밀도 물질로 다른 전극재료들을 결합 시키는 역할을 한다. 수용성 전해질과 유기 전해질에 따라 화학적 성분과 구조가 다른 물질들이 선택된다. 전도제와 결합제 등 전극첨가 물질들은 전극활물질의 성능을 증대시키는 역할을 하며 전극 성능을 저하시키지 않는 전극제조 공정 범위에서 사용되어야 한다.

본 연구에서는 전도제의 역할에 대한 평가를 통하여 우수한 EDLC 전극을 제조하는 공정 개발을 목적으로 탄소나노섬유를 전극활물질로 선택하였고, 전극활물질을 집전체에 고정하기 위해서 PVDF<sup>11)</sup>를 바인더로 사용하였다. 전도제로 사용되는 케첸블랙의 혼합 비율의 변화에 따른 전극의 특성 변화를 조사하였다. 전극을 구성하는 활물질, 첨가물, 집전체들의 전도성을 향상시키며 접촉저항을 감소시키는 전도제 케첸블랙의 혼합비율에 관한 체계적인 조사를 실시하였다. 전해질 내 연속적 사이클 반복에도 안정한 전극 구조가 유지되면

서 우수한 전극성능을 나타내는 전극 제작 조건을 확립하기 위해서 본 연구를 실시하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 탄소나노섬유 전극제조

전극활물질로 선택한 탄소나노섬유를 EDLC용 전극으로 제조하기 위해 결합제로 고체 PVDF (Polyvinylidene fluoride)를 NMP (N-Methyl-2-Pyrrolidone)에 용해시켜 사용하였으며, 전도제로 케첸블랙을 첨가하였다. 극미세 섬유구조체인 전극활물질 탄소나노섬유 표면에 흡착된 수분을 제거하기 위해 120°C에서 10 시간 동안 수분을 건조시켰으며 다른 전처리는 실시하지 않았다. 마노 막자와 사발에서 전극활물질, 도전재, 결합제를 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 탄소나노섬유 슬러리를 니켈망 집전체 위에 1 cm<sup>2</sup> 면적으로 균일하게 도포한 후 120°C에서 건조시켜 슬러리 제조에 사용된 휘발성분을 제거하였다. 건조한 전극은 데시케이터에 보관하여 공기 중 존재하는 수분 등 불순물의 접촉을 차단하여 충방전 중 발생하는 부반응의 가능성을 최소화하였다. 활물질과 결합제 농도 비율을 일정하게 고정하고, 전도제로 사용한 케첸블랙의 혼합량을 조절함으로써 전도제 혼합량의 변화에 따른 커패시터용 전극 성능을 조사하였다.

### 2.2 전극재료 분석

실험에 사용된 전극활물질 탄소나노섬유의 외부 형태와 표면의 상태를 고배율 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM)을 통하여 조사하였다. 커패시터 전극 충방전 용량의 지표는 탄소나노섬유의 표면적으로부터 이론적인 가능성을 확인할 수 있으므로 기체질소를 흡착제로 사용하는 비표면적 및 기공분석 장치(Micromeritics, ASAP 2405)를 이용하여 비표면적을 측정하였다. 측정 전 약 0.25 g의 시료를 200°C에서 2시간, 4.5 torr 까지 탈기 후 측정을 실시하였다. BET 곡선의 직선

부분( $P/P_0 = 0.2$ )으로부터 결정하였고 기공 크기와 분포는 질소기체의 탈착선으로부터 계산하였다. 기공 사이즈와 분포는 BJH법을 이용하여 탈착곡선으로부터 계산하였다. 결정학적 구조를 조사하기 위해 X-ray Diffractometer(Rikaku Co.)를 사용하여 탄소나노섬유의 결정 특성을  $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$  범위에서 측정하였다. 측정조건은 40 kV 관전압과 30 mA 관전류에서 Cu-K $\alpha$ 선( $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ )을 사용하였다. 탄소나노섬유의 탄화상태에 따른 결정화를 확인함으로써 그래핀(graphene)의 배열과 규칙성이 전기화학적인 커패시터 재료의 특징에 미치는 효과를 평가하였다. 전극활물질로 사용된 탄소나노섬유의 연속적 가열로 비롯된 온도 변화에 따른 산화, 열분해 등의 열화학 반응은 열중량분석(TGA)/시차열분석(DTA) 장비(TA Instrument, SDT-2960 V3.0F)를 이용하여 조사하였다. 측정조건은 승온속도 10°C / min으로 800°C까지 측정하였으며, 시료의 산화 방지를 위한 비활성 가스주입은 실시하지 않았고, 자연 대류 분위기에서 열분석을 실시함으로써 탄소나노섬유의 자연산화 과정을 관찰하였다.

### 2.3 전기화학 측정

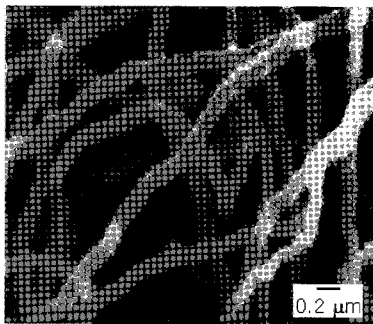
탄소나노섬유를 활물질로 사용하는 EDLC 전극의 조립은 상온 상압에서 진행되었으며 전극이 공기 중 수분에 노출 되는 시간을 최대한 줄이도록 빠른 시간에 조립을 마쳤다. 상대전극으로는 충분한 면적을 갖는 백금판을 사용하여 전기화학적 충방전 과정 중 과부하가 걸리지 않도록 하였으며 기준 전극으로는 Hg/HgO/KOH 전극(0.098 = V vs SHE)을 사용하였다. 전해질은 1 M KOH 용액을 사용하였으며 전극을 침적시키기 전 30분간 질소 가스를 통기하여 용존 산소 등의 기체를 제거하여 산소와 접촉에 의한 부반응을 억제하였다. Cyclic voltameter (WBCS 3000, WonA Tech)를 이용하여 -300 mV ~ 300 mV 전위범위에서 순환전류 곡선을 측정함으로써 가역반응에

대한 전기화학적 용량이 평가되었다. 주사속도 10 mA/s, 25 mA/s, 50 mA/s, 750 mA/s의 조건에서 결합제의 혼합량 변화에 따른 탄소나노섬유 전극의 순환전류 곡선을 측정하여 EDLC 전극특성을 검토 하였다.

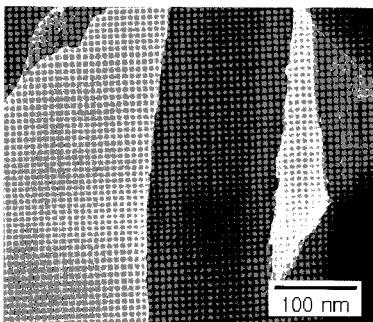
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 탄소나노섬유의 특성분석

전극활물질로 사용된 탄소나노섬유의 외부형태와 표면 관찰은 SEM과 TEM을 이용하여 관찰하였으며 사진들을 Fig. 1 (a)와 (b)에 나타내었다. 탄소나노섬유는 150 ~ 200 nm 지름으로 전체적으로 균일한 두께를 갖고 있는 것이 확인되었다. 전극활물질의 불균일한 두께 때문에 나타나는 전하이동 속도 차이가 원인이 되어 가역적인 전기화학 반응에 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.



(a)



(b)

Fig. 1 SEM(a) image and TEM(b) image of carbon nanofibers used active material.

탄소나노섬유의 성장과정 중 형성되는 꼬인 형태의 섬유구조, 비정질탄소 구조 등 불규칙하게 성장한 경우에 나타나는 탄소들이 관찰되지 않았다. 비교적 직선적 성장이 이루어진 균일한 섬유상을 나타내고 있으므로 본 연구에서 사용된 탄소나노섬유는 전기화학 커패시터 전극활물질로서 가능성이 충분한 것으로 평가된다<sup>12,13</sup>. Fig. 1 (b)에 나타낸 TEM 사진은 탄소나노섬유 중심으로부터 외부 표면까지 균일한 밀도를 갖고 있으며 섬유 내부에 빈 공간 형성되지 않고 밀도가 높은 그래핀들이 균일하게 적층되어 있는 탄소나노섬유구조의 형태임을 보여주고 있다.

전극활물질의 비표면적은 가역적인 전기화학 반응에 수반되는 커패시터 전극의 에너지 충방전 용량을 결정하는 척도이다. Fig. 2는 본 실험에서 사용한 탄소나노섬유를 77K에서 평가한 질소 흡착/탈착 곡선으로 흡착과 탈착의 히스테리시스를 보여주고 있다. 기공 사이즈는 BJH법을 이용한 탈착곡선으로부터 계산하여 탄소나노섬유의 비표면적이 187m<sup>2</sup>/g이고 0.007 cc/g의 기공체적이 형성되어 있으며 약 5.6 nm의 기공 반지름이 형성된 중간기공으로 탄소나노섬유 표면에 분포되어 있음을 확인 할 수 있었다. 탄소나노섬유의 기공이 중간기공이므로 수용액 전해질에서 전기화학적으로 반

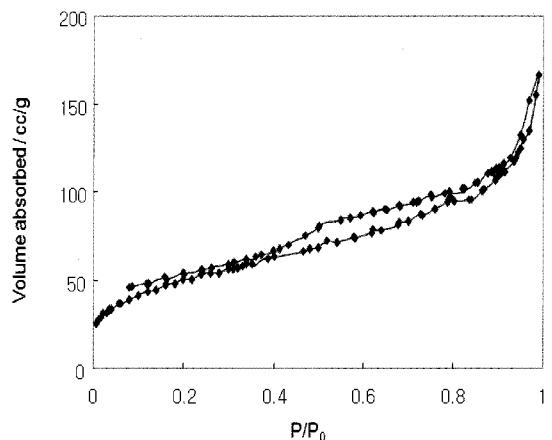


Fig. 2 BET nitrogen desorption isotherm of carbon nanofibers.

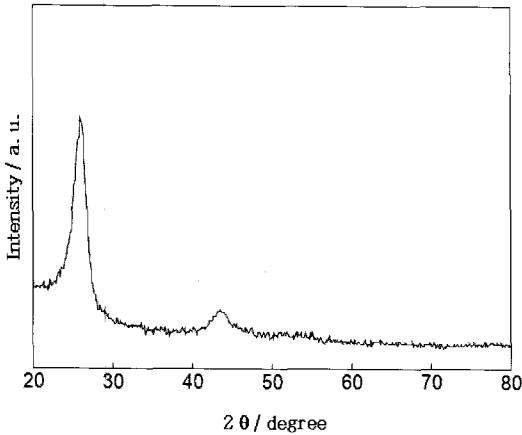


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of carbon nanofibers.

용하는 커패시터용 전극재료활물질로 사용하기에 적당한 것으로 확인되었다. 또한 전기화학적 흡탈착 연속반응에 의한 가역적 반응열의 발생이 나타나도 열확산에 효과적인 중간기공의 구조가 전극의 냉각에 유리한 전극활물질로서 평가된다.

탄소나노섬유의 결정성 분석은 Fig. 3에 나타난 XRD의 결과로부터 평가되었다. 전형적인 탄소나노섬유의 XRD 결과들에서 보이는  $26^\circ(=2\theta)$  부근의 뚜렷하고 높은 강도의 피크와  $43^\circ(=2\theta)$ 와  $61^\circ(=2\theta)$  부근의 낮은 강도 피크가 관찰 되었다. 탄소 파편들이나 탄소나노섬유가 비정질탄소 형태로 형성되는 경우 얻어지는 폭이 넓은 XRD 결과가 나타나지 않았고, 뚜렷한 강도의 XRD 피크로부터 결정성이 우수하고 순수한 탄소나노섬유의 비율이 높은 것이 확인되었다<sup>4)</sup>. 탄소나노섬유의 구조는 내부 공간이 비어 있는 구조나 채워진 구조로 형성 될 수 있음이 알려져 있다. 본 연구에서 사용된 탄소나노섬유는  $43^\circ(=2\theta)$ 와  $44^\circ(=2\theta)$ 에 나타난 피크와 shoulder가 (100), (101) 그라핀 면을 나타내고 있으며, Fig. 1 (b)의 TEM 결과와 더불어 볼 때 내부가 충전된 고체 형태의 탄소나노섬유임이 확인되었다<sup>4)</sup>.

탄소나노섬유의 온도 변화에 따른 열적 안정성은 TGA/DTA을 통하여 조사하였으며 Fig. 4에 그 결과를 나타내었다. 열분해특성을 확인함으로

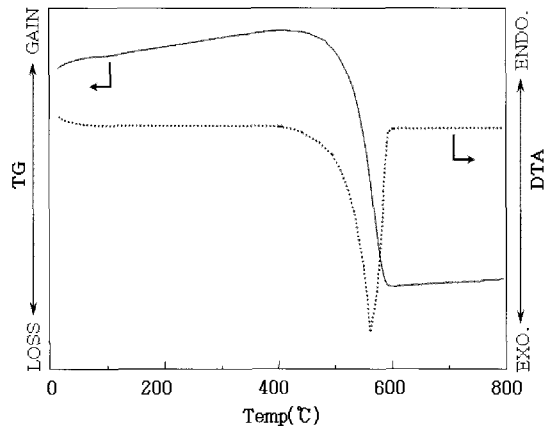


Fig. 4 TGA and DTA curves of carbon nanofibers.

서 전기화학적 가역반응에 수반되는 발열에 대한 전극활물질 탄소나노섬유 구조의 안정성이 확인되므로 전극재료용 가능성이 평가되었다. 본 연구에서 사용된 탄소나노섬유의 열분해는 2 단계의 과정을 거치면서 진행되는 것이 확인되었다. 일반적으로 TGA의 초기 가열과정에서 관찰되는 표면 흡착 수분의 증발에 의한 질량 감소가 나타나지 않으며 점차적인 질량의 증가가  $450^\circ\text{C}$ 까지 나타나고 있다. 초기 질량 감소가 나타나지 않는 것은 탄소나노섬유에 흡착된 수분을 제거하기 위해 실시한 건조를 통해 수분이 전부 제거된 것을 설명한다. 한편  $450^\circ\text{C}$  까지 직선적으로 나타나는 질량 증가는 탄소나노섬유를 합성하는 과정에서 사용된 금속 촉매가 산화되면서 질량 증가가 나타나는 것을 설명하고 있다. TGA의 결과에서 나타나는  $450^\circ\text{C}$  이후의 급격한 질량 감소는 탄소나노섬유가 자연 대류에 의해 공급되는 공기와 접촉 후 고온 산화되어 기체( $\text{CO}_x$ )가 발생하기 때문에 승화로 인한 급격한 질량 감소가 나타나는 것을 설명한다. TGA 결과와 동시에 관찰된 DTA 결과는 탄소나노섬유의 열분해 과정 중 발생하는 열화학 반응을 설명할 수 있으며 Fig. 4에 나타나는  $550^\circ\text{C}$  부근의 발열 피크는 탄소나노섬유가 산화되어 기체로 변화하는 반응이 발열 반응을 설명하고 있다.

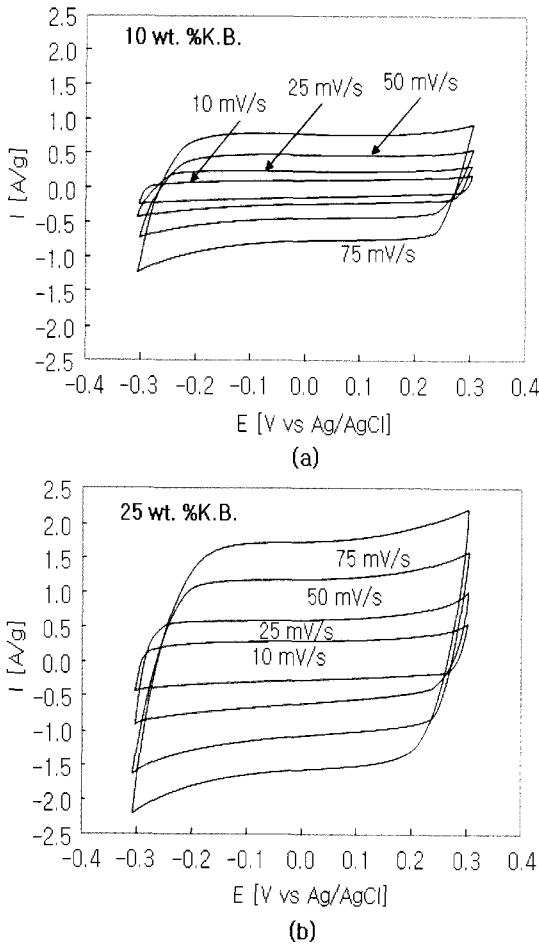


Fig. 5 Cyclic voltammograms of carbon nanofiber electrodes with different Ketjen Black contents at various potential sweep rates: 10 wt. % K.B.(a) and 25 wt. % K.B.(b).

2 단계 TGA 열분해 결과와 1회의 발열반응을 나타내는 DTA 결과는 본 실험에서 사용된 탄소나노섬유의 합성 과정에서 형성되는 비정형 탄소 등의 불순물이 포함되지 않은 순도가 높은 탄소재료라는 것을 설명한다.

### 3.2 탄소나노섬유 전극 특성

탄소나노섬유 전극의 전기화학적 특성 연구는 1 M KOH 전해질을 사용한 순환전류법을 이용하여 실시되었고 그 결과를 Fig. 5 (a)와 (b)에 나타내었

다. 전위범위는  $-300 \sim 300$  mV의 영역에서 주사속도 10 mV, 25 mV, 50 mV와 75 mV로 측정하여 주사속도에 따른 순환전류곡선 변화를 관찰하였다. 주사속도의 변화에 관계없이 대칭적인 히스테리시스 형상이 모든 주사속도에서 나타나고 있으며 전도제의 혼합량이 다른 전극(Fig. 5 (a), (b))에서도 동일한 결과가 나타나고 있다. 전도제 케첸블랙을 10 wt. %와 25 wt. %로 첨가한 각 탄소나노섬유 전극을 여러 주사속도로 측정한 순환전류곡선에서 주사속도 변화에 따라 산화/환원 전류의 변화가 나타나고 있다. 두 결과 모두 주사속도가 빨라지면서 산화/환원 전류가 증가하는 것을 나타내고 있으므로 전도제의 첨가량이 많은 전극에서 산화/환원 전류가 높게 흐르는 것이 관찰되었다. 느린 주사속도와 빠른 주사속도 모두 전기이중층 거동에 가까운 순환전류곡선이 나타나고 있으므로 전극과 전해액 계면 사이에 동일한 전하 분리가 발생하고 있으며 EDLC용 전극활물질로 탄소나노섬유의 가능성이 높은 것으로 확인되었다.

전극 제조에 사용된 전도제 케첸블랙 혼합량의 변화에 대한 전극 특성을 조사하기 위해 10 wt. % ~ 25 wt. %의 전도제를 혼합한 전극들의 순환전류 측정을 실시하였다. Fig. 6(a)와 (b)의 결과는 주사속도 10 mV/s와 75 mV/s로 측정한 순환전류곡선 결과들이다. 10 mV/s 느린 주사속도에서 측정한 순환전류곡선과 75 mV/s 빠른 주사속도에서 측정한 순환전류곡선 모두 전도제 케첸블랙 첨가량이 증가되면서 산화/환원 전류의 증가와 함께 히스테리시스 면적이 증가하는 것이 관찰되었다. 도전체의 혼합량이 10 wt. %와 15 wt. %인 전극의 순환전류곡선은 거의 유사한 형태를 갖고 있는 결과들을 나타내고 있다. 한편 도전체의 혼합량이 20 wt. %와 25 wt. %인 전극의 결과들은 혼합량이 15 wt. % 이하의 전극들 보다 히스테리시스 면적이 증가된 것을 보여준다. 이들 결과는 전도제로 사용된 케첸블랙의 혼합량이 전기이중층 용량의 용량 변화에 역할을 하고 있음을 설명한다. 도전체만을 사용한 전극의 순환전류 측정 결과는 전기화학적 증방전에 해당하는 결과들이 나타나지 않

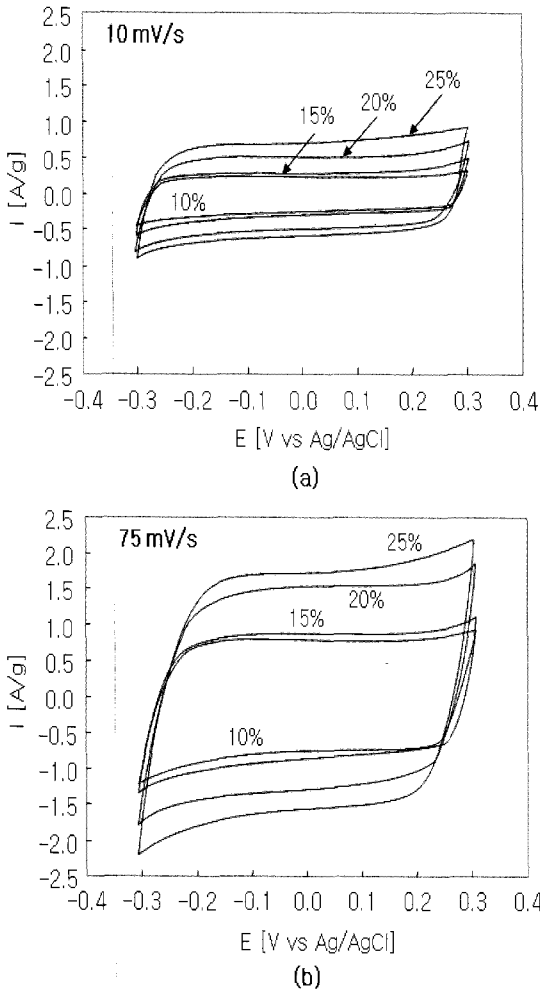


Fig. 6 Cyclic voltamograms of carbon nanofiber electrodes measured at different potential sweep rates with Ketjen Black ratio changes: 10 mV/s(a) and 75 mV/s(b).

기 때문에 도전제로 사용한 케첸블랙이 전극활물질로 작용하지 않는 것이 확인되었다. 그러므로 Fig. 6 (a)와 (b)의 결과는 전도제 혼합량 변화가 전극활물질로 사용된 탄소나노섬유의 전극 용량에 영향을 미치는 것을 설명하고 있다.

이러한 결과들은 탄소나노섬유 전극을 제조하기 위해 사용되는 전도제 케첸블랙 혼합량의 변화가 직접적인 원인으로 판단된다. 전도제의 첨가량이 적은( $\leq 15$  wt. %) 전극의 경우 활물질, 집전체 등

전극구성 재료들 사이의 직접접촉 면적이 넓어지므로 접촉저항이 높고 전극의 전도성이 낮아진다. 전도성이 낮은 전극에는 전하의 이동 속도가 느리기 때문에 활물질로 사용된 탄소나노섬유의 전기화학적 충방전 용량이 작게 나타난 것으로 평가된다. 한편 전도제의 혼합량이 높은 ( $\geq 20$  wt. %) 전극은 충방전 용량이 증가한 순환전류곡선을 보이고 있으므로 전도제 혼합량의 조절은 커패시터 전극 성능을 결정하는 중요 원인으로 설명 할 수 있다. 전극 구성 물질들의 접촉 저항을 낮추어 줄 수 있는 전도성이 높은 적당량의 전도제의 첨가는 상대적으로 전도성이 낮은 전극 구성 재료의 표면에 넓게 분포하면서 전도성을 향상시켜 전극의 성능을 향상시키는 것으로 확인되었다.

#### 4. 결 론

케첸블랙을 도전제로 이용하는 탄소나노섬유의 전기화학 커패시터 전극활물질의 가능성을 평가하기 위해 전도제 케첸블랙의 혼합량을 변화시키면서 나타나는 전기화학적 특성을 평가했다.

- 1) 균일한 두께의 탄소나노섬유가 가역적 전기화학 충방전이 가능한 결정성 나노구조체로 확인되었고 표면에 중간기공이 존재하는 섬유구조로 전해질에서 열화학적 안정성이 우수한 재료로 평가되었다.
- 2) 전기이중층의 형성으로 인한 용량의 변화는 전도제 케첸블랙의 혼합량에 따라 변화였으며 20 wt. % 이상의 혼합 전극에서 가장 높은 용량이 나타났다.

#### 참 고 문 헌

- 1) D. A. Scherson and A. Palencsär, "Batteries and Electrochemical Capacitors", Interface, spring, 2006, pp17-22.
- 2) E. Frackowiaka, F. Beguin, "Carbon materials

- for the electrochemical storage of energy in capacitors", *Carbon*, Vol. 39, 2001, pp. 937-950.
- 3) 김종휘, "전기화학 커패시터", *Journal of the Korean Electrochemical Society*, Vol. 10, No. 1, 2007, pp. 36-42.
  - 4) M. Winter, R. J. Brodd, "What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?", *Chem. Rev.*, Vol. 104, 2004, pp. 4245-4269.
  - 5) S.-H. Yoon, S. Lim, Y. Song, Y. Ota, W. Qiao, A. Tanaka, I. Mochida, "KOH activation of carbon nanofibers", *Carbon*, Vol. 42, 2004, pp. 1723-1729.
  - 6) J. H. Park, O. O. Park, K. H. Shin, C. S. Jin and J. H. Kim, "An Electrochemical Capacitor Based on a Ni(OH)<sub>2</sub>/Activated Carbon Composite Electrode", *Journal of The Electrochemical and 고체-State letters*, Vol. 5, No. 2, 2002, pp. H7-H10.
  - 7) H. Nakagawa, A. Shudo and K. Miura, "High-Capacity Electric Double-Layer Capacitor with High-Density-Activated Carbon Fiber Electrodes", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 147, No. 1, 2000, pp. 38-42.
  - 8) C Kim, J.-S. Kim, S.-J. Kim, W.-J. Lee and K.-S. Yanga, "Supercapacitors Prepared from Carbon Nanofibers Electrospun from Polybenzimidazol", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 151, No. 5, 2004, pp. A769-A773.
  - 9) C. Kim, K. S. Yang : "Electrochemical Properties of Carbon Nanofiber Web as an Electrode for Supercapacitor Prepared by Electrospinning", *Applied Physics letters*, Vol. 83, No. 6, 2003, pp 1216-1218.
  - 10) S. -U. Kim, K. -H. Lee : "Carbon Nanofiber Composites for the Electrodes of Electrochemical Capacitors", *Chemical Physics letters*, Vol. 400, No. 1-3, 2004, pp. 253-257.
  - 11) 최원경, 조태환, "PVDF 접합제 농도 변화와 탄소나노섬유 전극의 전기화학적 특성", *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol . 18, No. 4, 2007, pp. 446-451.
  - 12) C. Kim, S.-H. Park, W.-J. Lee, K.-S. Yang, "Characteristics of supercapacitor electrodes of PBI-based carbon nanofiber web prepared by electrospinning", *Electrochimica Acta*, Vol. 50, 2004, pp. 877-881.
  - 13) M. A. Murphy, G. D. Wilcox, R. Dahm, F. Marken, "Adsorption and redox processes at carbon nanofiber electrodes grown onto a ceramic fiber backbone", *Electrochemistry Communications*, Vol. 5, 2003, pp. 51-55.
  - 14) S. Lee, T.-R. Kimb, A. Ogale, M.-S. Kim, "Surface and structure modification of carbon nanofibers", *Synthetic Metals*, Vol. 157, 2007, pp. 644-650.