

열처리 온도에 의한 피치계 활성탄소섬유의 기공구조 변화가 전기화학적 특성에 미치는 영향

김경훈 · 박미선 · 정민정 · 이영석[†]

충남대학교 정밀응용화학과
(2015년 8월 5일 접수, 2015년 9월 9일 심사, 2015년 9월 14일 채택)

Influence of Textural Structure by Heat-treatment on Electrochemical Properties of Pitch-based Activated Carbon Fiber

Kyung Hoon Kim, Mi-Seon Park, Min-Jung Jung, and Young-Seak Lee[†]

Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea
(Received August 5, 2015; Revised September 9, 2015; Accepted September 14, 2015)

초 록

본 연구에서는 전기이중층 커패시터의 비정전용량 향상시키기 위하여 활성탄소섬유의 열처리 온도가 전기화학적 특성에 미치는 영향을 알아보았다. 용융방사한 피치 섬유를 안정화를 거쳐 800 °C에서 4 M KOH로 활성화하였고, 활성화 온도 1050, 1450 °C의 온도조건에서 열처리하여 서로 다른 특성을 갖는 활성탄소섬유를 제조하였다. 제조된 활성탄소섬유는 열처리 온도가 증가함에 따라 비표면적이 828 m²/g에서 987 m²/g으로 증가하였으며 미세공 및 중간세공의 부피 또한 증가하였다. 이는 열처리 공정이 활성탄소섬유 내부의 산소 및 수소 원소 성분을 탈리시키면서 세공이 생성되고, 활성탄소섬유를 수축하게 하여 상대적으로 세공의 크기를 증가시켰기 때문이다. 이러한 세공 변화로 인하여 제조된 전극은 1 M 황산수용액을 전해질로 하여 5 mV/s의 전위주사속도로 측정하였을 때, 비정전용량이 73 F/g에서 119 F/g으로 향상되었음을 확인하였다.

Abstract

In this study, electrochemical properties of pitch-based activated carbon fibers (ACFs) were investigated by different heat-treatment temperature of the pitch-based ACFs in order to improve the specific capacitance of electric double-layer capacitor (EDLC). The ACFs were prepared by different heat-treatment temperatures of 1050 and 1450 °C, after activation with 4 M KOH at 800 °C using stabilized pitch fiber. The specific surface area of prepared ACFs increased from 828 m²/g to 987 m²/g, also the micropore and mesopore volumes of prepared ACFs were increased. These results because pore was produced by desorbing oxygen and hydrogen elements within the ACFs, and pore size was increased by contraction ACFs by heat-treatment process. Because of the porous properties, the specific capacitance was increased from 73 F/g to 119 F/g using cyclic voltammetry with 1 M H₂SO₄ at scan rates of 5 mV/s.

Keywords: ACF, heat-treatment, electrochemical property, porosity, EDLC

1. 서 론

전기이중층 커패시터(Electric double layer capacitor, EDLC)는 고체 전극과 전해질 사이에 발생하는 전기이중층에 축적되는 전하를 이용하는 장치로서, 전해질의 이온들이 전극재에 흡·탈착하면서 전기 에너지를 저장 및 방출하는 효율적인 에너지 저장장치이다[1]. 또한, 전기이중층 커패시터는 전지와 비교해 에너지 밀도는 낮지만, 순간적으

로 힘을 걸어주는 출력밀도 면에서 우수한 특성을 보이고, 수십만 회 이상의 충방·전 반복 횟수를 갖기 때문에 자동차 및 휴대폰 산업 등 여러 분야에서 각광받고 있다[2,3]. 전기이중층 커패시터의 작동원리는 전극에 이온이 흡착하는 것이기 때문에 전극재료의 선택이 매우 중요하다. 전극재료로는 일반적으로 물리적으로 단단하고, 실온에서 화학적으로 불활성이며 가격 또한 저렴한 다공성 탄소재료를 많이 사용한다[4,5].

다공성 탄소재료에는 활성탄소, 흑연, 활성탄소섬유, 카본 에어로겔 그리고 탄소나노튜브 등이 있다. 이러한 다공성 탄소재료 중 활성탄소와 활성탄소섬유는 높은 비표면적 및 기공 부피를 가지고 있고, 화학적으로 안정하기 때문에 전기이중층 커패시터의 전극재료로 많이 사용되고 있다[6]. 특히, 활성탄소섬유는 활성탄소에 비하여 미세공 형성에 유리한 결정구조를 가지고 있으므로 높은 비표면적의 구현이

[†] Corresponding Author: Chungnam National University,
Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Daejeon 34134,
Korea
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

Table 1. Elemental Composition of the Activated Carbon Fiber Samples

Sample	Elemental content (wt%)						
	C	O	H	N	O/C	H/C	N/C
ACF-800	66.30	14.36	1.10	1.05	21.66	1.66	1.58
ACF-1050H	70.35	8.39	0.61	0.82	11.93	0.87	1.17
ACF-1450H	82.46	1.74	0.12	1.66	2.11	0.15	2.01

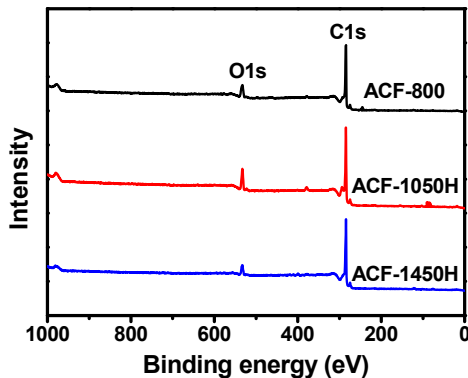


Figure 1. XPS survey spectra of the activated carbon fiber samples.

가능하고, 전해질에 대한 흡습성이 높기 때문에 높은 비정전용량 구현에 유리하다. 활성탄소섬유는 일반적으로 폐놀수지를 이용하여 제조되며, 1000~3000 m²/g의 비표면적을 갖는다. 하지만 폐놀수지를 이용하여 제조된 활성탄소섬유는 그 제조 공정이 복잡하고 제조비용이 많이 들기 때문에 판매가격이 높은 단점이 있다[7-9].

최근 이를 해결하기 위하여 활성탄소섬유의 제조원가를 감소시키기 위한 방안으로 석유 정제의 부산물인 피치로부터 활성탄소섬유를 제조하는 방법에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다[10,11]. 석유의 정제 과정 또는 석탄의 건류 과정의 부산물을 이용한 피치는 그 원료에서부터 가격이 저렴하고, 버려지는 찌꺼기로부터 제조한다는 점에서 친환경적이라는 장점이 있다. 또한 피치는 다른 종류의 탄소재료보다 높은 수율로 제조가 가능하고, 제조된 피치계 탄소섬유는 폐놀계 탄소섬유보다 전기전도도가 높다는 장점이 있다[12,13].

전기이중층 커패시터의 성능은 전극 재료의 비표면적, 총 기공부피, 기공크기 분포 및 평균 기공직경, 그리고 전기전도도 등과 밀접한 관계가 있다. 따라서 전기이중층 커패시터의 성능을 증가시키기 위해서는 탄소재료의 미세기공을 제어하기 위한 공정이 필요하므로, 활성탄소섬유의 제조 공정 변수 중 주요 변수인 열처리 온도 및 활성화제를 조절하여 미세기공을 제어할 수 있다[14].

본 연구에서는 활성탄소섬유의 열처리 온도가 기공특성 및 비표면적, 구성 원소 성분 그리고 결정화도에 어떠한 영향을 주는지에 관하여 알아보고, 이러한 특성 변화가 전기화학적 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

본 논문에서는 원유 정제 공정 후의 잔사유인 PFO를 열처리하여 제조한 연화점 250 °C의 피치를 용융방사한 방사섬유를 280 °C에서 안정화하여 다공성 탄소재료의 전구체로 사용하였다. 다공성 탄소재료 제

조를 위한 활성화제로써 고상의 수산화칼륨(KOH, 95.0%, SAMCHUN, Korea)을 사용하였고, 전극제조를 위한 결합제로는 Poly vinylidene fluoride (PVDF, Mw 534,000, Aldrich, USA), 도전제로는 Carbon black (CB, super P, Timcal Ltd., Switzerland), 점도조절제로는 1-Methyl-2-pyrrolidinone (NMP, 99.5%, Aldrich, USA)을 사용하였다.

2.2. 활성탄소섬유의 제조

활성탄소섬유의 제조는 안정화한 피치계 섬유를 화학적 활성화하여 이루어졌으며, 안정화한 피치계 섬유 1 g당 4 M KOH 10ml를 넣어주어 3.5 °C/min의 승온속도로 800 °C에서 3 h 동안 질소가스를 100 cc/min으로 주입하여 활성화하였다[15]. 활성화 섬유를 각각 질소 분위기에서 1050, 1450 °C로 열처리하여 활성탄소섬유를 제조하였다. 활성화 공정만 시행된 샘플을 ACF-800으로 명명하였으며 ACF-800을 1050, 1450 °C에서 열처리한 샘플을 각각 ACF-1050H, 그리고 ACF-1450H으로 명명하였다.

2.3. 활성탄소섬유의 특성 분석

제조된 활성탄소섬유의 탄소, 산소, 수소 및 질소 원소 함량비를 알아보기 위해 자동원소분석기(Thermo Fisher Scientific Co., Flash EA 1112 series)를 이용하여 분석하였고, 활성탄소섬유의 표면 산소 관능기 변화를 알아보기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, MultiLab 2000, Thermo) 분석을 실시하였다. 또한 활성탄소섬유의 열처리 온도에 따른 결정화도의 변화를 확인하기 위해 X-ray diffraction (XRD, D/MAX-2200 Ultima/PC, Rigaku international Corp., Japan)을 통하여 평가하였으며, 비표면적 및 기공특성을 확인하기 위하여 ASAP 2020 (Micromeritics Ins. Corp.)을 이용해 분석을 실시하였다. 모든 샘플은 150 °C에서 전처리를 실시하고, -196.15 °C에서 질소기체의 흡착 및 탈착을 통하여 분석하였다. 비표면적 및 미세기공 부피는 각각 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방법과 t-plot 방법을 이용한 계산을 통하여 평가하였고, 기공분포도는 밀도함수이론(density functional theory, DFT)을 이용한 계산을 통하여 평가하였다.

2.4. 전기화학적 특성 분석

활성탄소섬유 0.8 g과 도전체인 CB 0.1 g을 6 h 동안 교반 후, 분산매인 NMP에 결합제 PVDF를 10 wt%로 용해시킨 용액 1.0 g을 첨가하여 6 h 동안 교반하였다. 이렇게 제조된 슬러리를 바 코팅방법으로 Ti 판에 약 100 μm 두께로 코팅 후 건조하였다. 그 후 핫 프레스를 이용하여 150 °C에서 20 MPa의 압력으로 압착하여 전극을 제조하여 전기화학적 특성을 분석하였다. 제조된 전극의 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 computer-controlled potentiostat/galvanostat (Ivium Technologies, Netherlands)를 이용하여 삼전극방법으로 분석을 실시하였다. 작업전극으로 제조된 활성탄소섬유 전극, 기준전극으로 Ag | AgCl, 상대전극으로 Pt 전극을 이용하였고, 순환전압전류법(Cyclic voltammetry, CV)을 이용한 측정은 1 M H₂SO₄ 용액을 전해질로 하여 0~1 V의 범위에서 각각 5, 50 mV/s의

Table 2. XPS Parameters of the Activated Carbon Fiber Samples

Component	Elemental Content (at.%)	
	C1s	O1s
ACF-800	86.6	13.4
ACF-1050H	83.6	16.4
ACF-1450H	90.0	10.0

Table 3. O1s Peak Parameters of the Activated Carbon Fiber Samples

Component	Assignment	Binding energy (eV)	Concentration (%) of each sample		
			ACF-800	ACF-1050H	ACF-1450H
O(1)	O=C	531.2	20.9	25.7	29.3
O(2)	O-C	532.4	26.7	28.9	27.2
O(3)	R-O [*] -C=O	533.3	20.9	20.3	19.8
O(4)	O [*] =C-OH	534.3	31.5	25.1	23.7

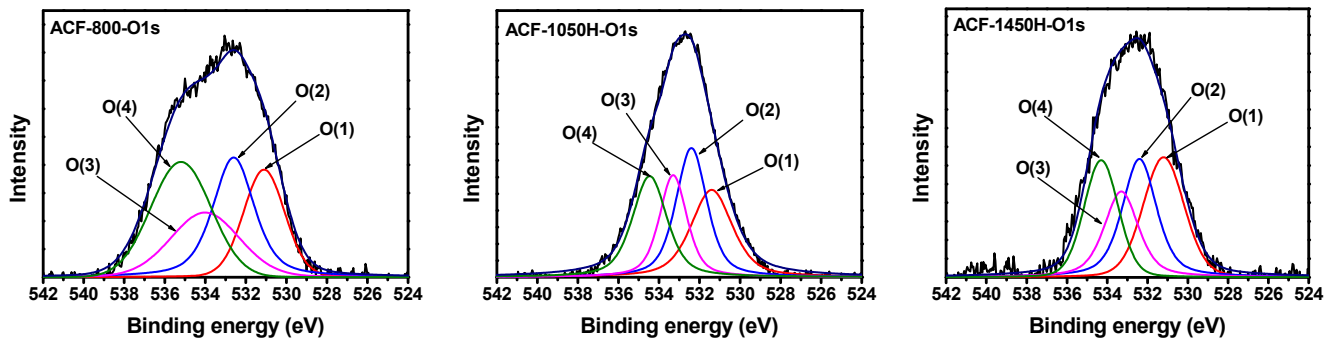


Figure 2. Deconvolution of the core level O1s spectra of the activated carbon fiber samples.

전위주사속도로 실시하였다[16].

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄소섬유의 원소분석 및 표면화학적 특성

Table 1은 열처리 온도에 따라 제조된 피치계 활성탄소섬유의 원소 분석(Elemental Analysis, EA) 결과를 정리한 것이다. 활성탄소섬유의 열처리 온도가 증가할수록 탄소원소의 함량은 66.30%에서 82.46%로 증가하였으며 산소원소의 함량은 14.36%에서 1.74%로 감소하였고 수소원소의 함량도 1.10%에서 0.12%로 감소하였다. 이에 따라, 탄소원소 함량 대비 산소원소의 함량과 수소원소의 함량도 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이는 활성탄소섬유의 열처리 온도가 증가할수록 활성탄소섬유에 결합되어있던 산소원소와 수소원소가 탈리되어 산소 및 수소원소의 함량이 감소하여 활성탄소섬유의 탄소원소의 함량 비율이 증가한 것으로 사료된다[17]. 반면에, 질소원소의 함량은 ACF-800에서 1.05, ACF-1050H에서 0.82, 그리고 ACF-1450H에서 1.66의 값을 갖는데, 이는 활성탄소섬유에 존재하던 질소원소가 열처리에 의하여 1050 °C 부근에서 탈리된 것이고 1450 °C 부근에서부터 실험 중 흘려준 질소가스가 분해되어 활성탄소섬유에 결합된 것으로 보인다. 또한, 활성탄소섬유의 열처리 온도가 증가함에 따라 H/C의 비율이 감소하는 것으로 보아 본 실험 조건에서 온도가 증가함에 따라 활성탄소섬유의 방향족화도가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

Figure 1은 열처리 온도에 따른 피치계 활성탄소섬유의 표면화학적

특성의 변화를 보여주고 있으며 두 가지 주요 피크인 C1s와 O1s 피크를 나타내었고, 그에 따른 값을 Table 2에 정리하였다. Table 1에서 열처리 온도가 증가함에 따라 산소원소의 함량이 급격하게 감소하였으나, 활성탄소섬유의 표면 산소 관능기의 비율은 온도가 증가하여도 큰 값의 차이를 보이지 않았으며 1450 °C의 고온열처리 시에 소량 감소하였다. 이는 열처리 시에 활성탄소섬유 내부의 산소가 탈리되는 양에 비하여 표면 산소관능기가 해리되는 양은 크게 변화가 없는 것을 알 수 있다.

$$F(E) = H \left[(1 - S) \exp \left\{ - \ln(2) \left(\frac{E - E_0}{FWHM} \right)^2 \right\} + \frac{S}{1 + \left(\frac{E - E_0}{FWHM} \right)} \right] \quad (1)$$

위 (1)의 식에서, $F(E)$ 는 에너지에서의 강도, H 는 피크의 높이 S 는 symmetry와 Gaussian-Lorentzian의 혼합 비율과 관련된 shape function, E_0 는 피크의 중심 값, $FWHM$ 은 피크의 반폭값을 의미한다[18]. Figure 2는 O1s 주 피크의 분할 결과 그래프를 나타낸 것이며, 각 피크에 해당하는 관능기 종류, 피크 위치 및 함량을 Table 3에 나타내었다. 제조된 활성탄소섬유의 O1s 피크는 531.2, 532.4, 533.3 그리고 534.3 eV의 결합에너지에서 각각 O(1), O(2), O(3) 그리고 O(4) 네 가지 피크로 분할되었고, 각각의 피크는 O=C, O-C, R-O^{*}-C=O 그리고 O^{*}=C-OH의 결합을 의미한다[19]. 특히, 본 실험 조건에서 제조된 활성탄소섬유의 열처리 온도가 증가할수록 산소원소의 함유량이 감소

Table 4. Textural Properties of the Activated Carbon Fiber Samples

Sample	specific surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Micropore volume (cm ³ /g)	Mesopore volume (cm ³ /g)	Mesopore Volume ratio ¹⁾ (%)
ACF-800	828	0.37	0.34	0.03	8.11
ACF-1050H	855	0.43	0.36	0.07	16.28
ACF-1450H	987	0.51	0.43	0.08	15.69

¹⁾Mesopore Volume /Total pore Volume

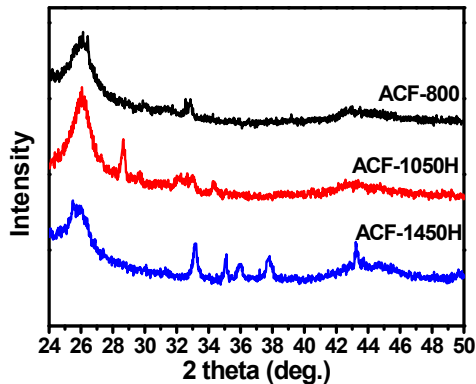


Figure 3. XRD of the activated carbon fiber samples.

하고 산소 관능기의 비율 또한 변화되는데, 산소 관능기 중 O=C (퀴논형) 관능기가 20.9%에서 25.7, 29.3%로 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 O=C 관능기 외의 산소 관능기가 해리되면서 O1s의 비율에 변화가 일어나지만 O=C 관능기는 결합력이 강하므로 해리되기 어려워 상대적인 비율이 증가한 것이다. 이러한 O=C 관능기는 pseudo-faradaic 반응과 같은 전기화학적 특성을 향상시키는 활성점으로 작용한다[20]. 따라서, O=C 관능기의 함량을 변화는 제조된 활성탄소섬유를 사용한 전극의 전기화학적 특성변화에 영향을 미칠 것으로 사료된다.

3.2. 활성탄소섬유의 결정 특성

일반적으로 탄소재료는 2θ 가 26°와 43°인 부근에서 피크가 존재하며, 26°에서의 피크는 (002) 회절면, 43°에서의 피크는 (101) 회절면을 의미하고 보통 피크의 세기는 26°에서의 피크가 43°에서의 피크보다 세다[21]. Figure 3는 열처리 온도에 따른 피치계 활성탄소섬유의 XRD 그래프이다. 제조된 활성탄소섬유는 등방성의 탄소재료이므로 결정도가 약하여 피크의 세기가 약한 것을 확인할 수 있고, 2500 °C 이상의 온도에서 흑연화 공정을 거쳐야 결정화도의 차이가 나타난다. 또한, 활성탄소섬유는 난흑연화성탄소로 서로의 위치방향이 무질서하므로 높은 열처리온도에서도 흑연화가 되기 어려운 성질을 갖고 있다[22]. 제조된 활성탄소섬유는 열처리 온도가 증가하여도 26°와 43°에서의 피크가 큰 변화가 없는 것으로 보아 활성탄소섬유의 결정화도는 본 실험 조건에서의 열처리 온도에 큰 영향을 받지 않는 것으로 보여진다.

3.3. 활성탄소섬유의 비표면적 및 기공 특성

EDLC는 이온을 전극과 전해질간의 전기이중층에 물리적 흡·탈착하여 충·방전이 되는 원리를 이용하기 때문에 전극재료써 사용되는 탄소재의 비표면적과 기공특성 및 전도성 등이 전기화학적 특성에 중요한 영향을 미친다[23]. 따라서 본 실험에서는 전극재료로 사용한 피치계 활성탄소섬유의 열처리 온도에 따른 기공특성 변화에 대한 고찰이

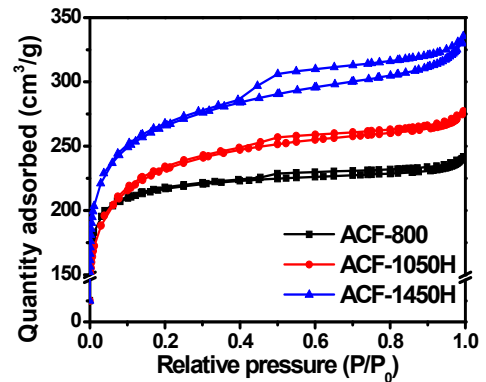


Figure 4. Nitrogen adsorption isotherms at 77 K of the activated carbon fiber samples.

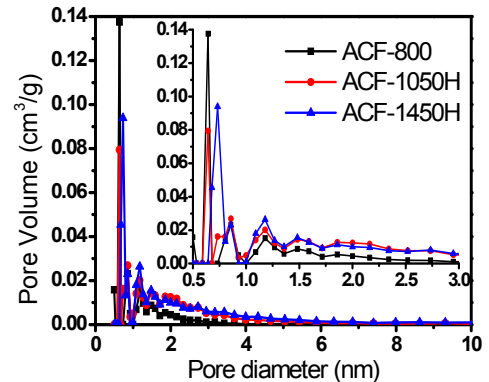


Figure 5. Pore size distributions of the activated carbon fiber samples calculated using the DFT method.

매우 중요하다. 기공특성은 -196.15 °C에서 질소의 흡·탈착을 통하여 제조된 시료의 비표면적, 기공 구조, 그리고 기공분포도를 조사하였고 그 결과를 Figures 4, 5 및 Table 4에 나타내었다. Figure 4는 열처리 온도에 따른 피치계 활성탄소섬유의 N₂-흡착등온선으로 IUPAC에서 명시한 6가지의 흡착등온선 중 Type I, IV의 혼합 형태로 보여진다. 상대압력(P/P₀)이 0.01 미만의 부분에서 미세공의 흡착형태를 보이고, 상대압력이 0.4 이상에서 히스테리시스곡선이 보이는 것을 확인하였다[24,25]. 특히 본 논문에서 열처리 온도가 증가할수록 흡착량이 증가하는 것과 히스테리시스곡선의 형태가 더 발달하는 것으로 보아 열처리 온도가 증가하면 피치계 활성탄소섬유의 중간세공의 분포가 증가되는 것으로 사료된다. 제조된 활성탄소섬유의 기공특성을 상세히 알아보기 위하여 기공크기 분포를 DFT식을 이용하여 분석한 결과 그래프를 Figure 5에 나타내었다. 모든 샘플은 주로 직경이 1 nm 이하인 기공이 존재하고, 기공 직경이 0.6 nm 이하의 영역에서는 열처리 온도가 증가할수록 미세공의 분포가 감소하였다. 반면에 기공 직경이 1

Table 5. The Specific Capacitances at Different Scan Rates of the Activated Carbon Fiber Samples-based Electrodes

Sample	Specific capacitances (F/g)	
	5 mV/s	50 mV/s
ACF-800	73	67
ACF-1050H	102	93
ACF-1450H	119	111

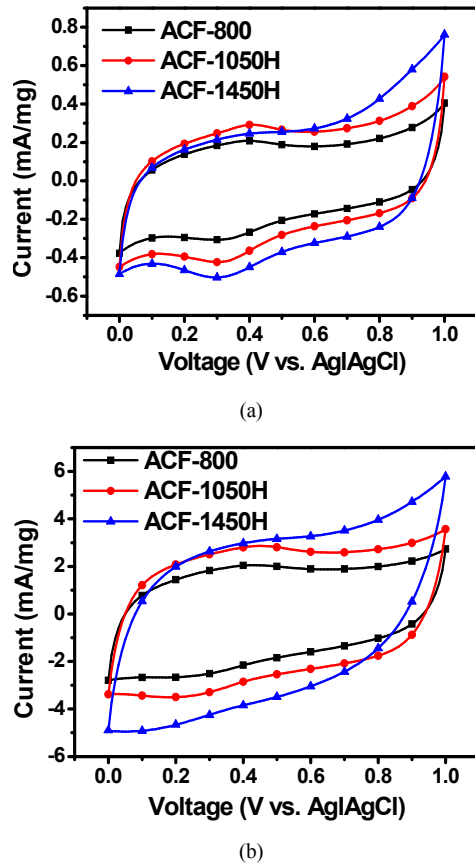


Figure 6. Cyclic voltammograms of the prepared samples obtained at a scan rate of (a) 5 mV/s and (b) 50 mV/s.

nm 이상의 영역에서는 열처리 온도가 증가할수록 기공이 발달하였다. Table 4는 피치계 활성탄소섬유의 열처리 온도에 따른 비표면적 및 기공 특성 변화 값을 나타낸 것이다. 피치계 활성탄소섬유의 열처리 온도가 증가할수록 비표면적, 총 기공부피 및 미세공, 중간세공 부피가 증가하는 경향을 보였고, ACF-1450H는 비표면적이 987 m²/g, 총 기공부피가 0.51 cm³/g, 미세공 및 중간세공 부피가 각각 0.43, 0.08 cm³/g으로 제조된 샘플 중에서 가장 높은 값을 가졌다. 이는 피치계 활성탄소섬유의 열처리 온도 상승에 따라 활성탄소섬유의 산소 및 수소 등의 비탄소 계열 분자들이 탈리되어 활성탄소섬유의 수축을 유도한 것으로 보인다[26]. 따라서 산소 및 수소 원소와 같은 비탄소 계열 분자들이 탈리된 활성탄소섬유가 수축이 되면서 열처리 과정 전에 존재하던 미세공이 열처리 과정 후에 더 큰 미세공과 중간세공으로 형성되고, 표면의 결합부분이 미세공을 형성하였기 때문에 비표면적과 미세공 및 중간세공 부피가 증가된 것이라고 여겨진다.

3.4. 활성탄소섬유의 전기화학적 특성

EDLC의 연구에서 EDLC가 고용량 및 고출력을 발현하기 위해서는 다양한 전기화학적 특성 평가 중 비정전용량의 평가가 중요한 항목으로 강조되고 있다. 따라서 본 실험에서는 0~1 V의 전압범위에서 각각 5, 50 mV/s의 전위주사 속에서 CV측정 방법을 통하여 열처리 온도에 따른 피치계 활성탄소섬유의 전기화학적 특성을 확인하였으며, 측정된 CV 그래프와 비정전용량 값을 각각 Figure 6와 Table 5에 나타내었다. 일반적으로 다공성 탄소전극의 CV 그래프는 전위를 인가시켰을 때 초기에는 전류가 급격히 증가하다가 점점 증가폭이 감소하고, 전위를 감소시켰을 때 초기 전류는 급격한 변화량을 보이다가 변화폭이 점점 감소하여 기울어진 직사각형 형태로 나온다[27]. Figure 6의 CV 그래프에서도 전형적인 기울어진 직사각형 형태를 보이며, 이는 다공성 탄소전극과 전해질에서 형성되는 전기이중층에서 나타나는 이온의 흡·탈착 시 전위 속도가 흡착 속도보다 빠를 경우에는 이온이 충분히 흡착하지 못하여 계속해서 전류가 증가하는 경향이 나타나기 때문이다[28,29]. 또한, CV 그래프의 0.3~0.4 V의 영역에서 산화·환원 피크가 존재하는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 산화·환원 피크는 Table 1과 3에서 확인되었던 질소 관능기 및 산소 관능기 중 특히 퀴는 관능기(C=O)에 의하여 나타나는 것으로 알려져 있다[27,30]. EDLC 전극의 비정전용량은 CV측정을 통하여 얻은 그래프를 이용하여 식 (2)로 계산하였으며 그 결과를 Table 5에 정리하였다[31].

$$C = \frac{1}{w\Delta V} \int_0^1 idt \quad (2)$$

C는 정전용량, w는 활물질의 무게, i는 시간의 경과(dt)에 따른 전류, 그리고 V는 인가한 전압의 변화량을 나타낸다. 본 실험에서 제조된 피치계 활성탄소섬유는 열처리 온도가 증가함에 따라 비정전용량이 증가하는 것으로 나타났고 ACF-1450H이 5 mV/s의 전위주사속도에서 119 F/g, 50 mV/s의 전위주사속도에서 111 F/g으로 가장 큰 비정전용량을 가졌다. 이는 기공특성 변화에서 알아보았듯이 피치계 활성탄소섬유의 열처리 온도가 증가함에 따라 활성탄소섬유가 수축하면서 기공특성에 변화를 주어 미세공과 중간세공 및 비표면적이 증가하였기 때문에 전극과 전해질 사이의 전기이중층에서 이온 흡·탈착이 더욱 용이했을 것이라고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 EDLC용 전극으로써 피치계 활성탄소섬유의 열처리 온도에 따른 전기화학적 특성 변화를 알아보았다. 각각의 조건에서 열처리한 활성탄소섬유는 결정화도 변화의 큰 차이가 없이 비슷하였으나, 열처리 과정으로 탄소 외의 원소가 탈리되고, 활성탄소섬유의 수축이 일어나 구성 성분 및 기공특성에 변화를 나타내었다. 기공특성 변화에 관한 결과로부터 보다 큰 크기의 미세공과 중간세공 증가했음을 확인하였고, 이러한 기공특성 변화는 전기화학적 특성의 향상에 기여

하였다. 본 실험 조건에서 가장 높은 온도에서 열처리한 ACF-1450H은 5 mV/s 전위주사속도에서의 비정전용량은 163 F/g으로 ACF-800과 비교하여 약 163%의 용량 증대 효과를 나타냈다. 이러한 결과로부터 열처리 온도에 따른 기공 특성의 변화가 전기화학적 특성에 영향을 주는 것을 확인하였고, 본 실험 조건에서는 활성탄소섬유의 열처리 온도가 증가할수록 전기화학적 특성이 향상되었음을 확인하였다.

References

1. E. Frackowiak and F. Béguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, **39**, 937-950 (2001).
2. X. H. Xia, L. Shi, H. B. Liu, L. Yang, and Y. D. He, A facile production of microporous carbon spheres and their electrochemical performance in EDLC, *Phys. Chem. Solids*, **73**, 385-390 (2012).
3. C. Largeot, C. Porter, J. Chmiola, P. L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, Relation between the ion size and pore size for an electric double layer capacitor, *J. Am. Chem. Soc.*, **13**, 2730-2731 (2008).
4. M. Kodama, J. Yamashita, Y. Soneda, H. Hatori, S. Nishimura, and K. Kamegawa, Structural characterization and electric double layer capacitance of template carbons, *Mater. Sci. Eng., B*, **108**, 156-161 (2004).
5. E. Frackowiak, Carbon materials for supercapacitor application, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1774-1785 (2007).
6. A. Tanimura, A. Kovalenko, and F. Hirata, Molecular theory of an electrochemical double layer in a nanoporous carbon supercapacitor, *Phys. Lett.*, **378**, 638-646 (2003).
7. H. Wolfgang and K. Erhard, On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon, *Fuel*, **74**, 1789-1791 (1995).
8. R. K. Nasrin, M. Campbell, G. Sandi, and J. Golas, Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge I. effect of zinc chloride activation, *Carbon*, **38**, 1905-1915 (2000).
9. S. W. Won, G. Wu, H. Ma, Q. Liu, Y. Yan, L. Cui, C. Liu, and Y. S. Yun, Adsorption performance and mechanism in binding of reactive red 4 by coke waste, *J. Hazard. Mater.*, **138**, 370-377 (2006).
10. S. G. Lee, K. H. Park, W. G. Shim, M. S. Balathanigaimani, and H. Moon, Performance of electrochemical double layer capacitors using highly porous activated carbons prepared from beer lees, *J. Ind. Eng. Chem.*, **17**, 450-454 (2011).
11. T. Adinaveen, L. J. Kennedy, J. J. Vijaya, and G. Sekaran, Studies on structural, morphological, electrical and electrochemical properties of activated carbon prepared from sugarcane gagasse, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 1470-1476 (2013).
12. N. Diaz, P. Alvarez, R. Santamaria, C. Blanco, R. Menendez, and M. Granda, Optimisation of the melt-spinning of anthracene oil-based pitch for isotropic carbon fibre preparation, *Fuel process. Technol.*, **93**, 99-104 (2012).
13. M. I. Kim and Y. S. Lee, Preparation of gas sensor from pitch-based activated carbon fibers and its toxic gas sensing characteristics, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 193-197 (2014).
14. T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. sanada, and K. Kurihara, Electric double-layer capacitor using organic electrolyte, *J. Power sources*, **60**, 239-247 (1996).
15. J. G. Kim, S. C. Kang, E. Shin, D. Y. Kim, J. H. Lee, and Y. S. Lee, CO₂ sensing characteristics of carbon-nanofibers based on effects of porosity and amine functional group, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 47-52 (2012).
16. M. J. Jung, E. Jeong, Y. Kim, and Y. S. Lee, Influence of the textural properties of activated carbon nanofibers on the performance of electric double-layer capacitors, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 1315-1319 (2013).
17. S. Shin, J. Jang, S. H. Yoon, and I. Mochida, A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR, *Carbon*, **35**, 1739-1743 (1997).
18. T. W. Little and F. S. Ohuchi, Chemical interaction of NF₃ ion beams and plasmas with Si (Part I): X-ray photoelectron spectroscopy studies, *Surf. Sci.*, **445**, 235-242 (2000).
19. C. Zhang, Y. Duan, B. Xing, L. Zhan, W. Qiao, and L. Ling, Influence of nitrogen hetero-substitution on the electrochemical performance of coal-based activated carbons measured in non-aqueous electrolyte, *Mining Sci. Technol.*, **19**, 295-299 (2009).
20. E. Jeong, M. J. Jung, S. H. Cho, S. I. Lee, and Y. S. Lee, Surface and electrochemical properties of amino-fluorinated activated carbon, *Colloids Surf. A.*, **377**, 243-250 (2011).
21. S. Atul, K. Takashi, and T. Akira, Comparison of structural parameters of PF carbon from XRD and HRTEM techniques, *Carbon*, **38**, 1977-1984 (2000).
22. Y. Huang, E. Ma, and G. Zhao, Thermal and structure analysis on reaction mechanisms during the preparation of activated carbon fibers by KOH activation from liquefied wood-based fibers, *Ind. Crops Prod.*, **69**, 447-455 (2015).
23. M. S. Park, S. Cho, E. Jeong, and Y. S. Lee, Physico-chemical and electrochemical properties of pitch-based high crystallinity cokes used as electrode material for electric double layer capacitor, *J. Ind. Eng. Chem.*, **23**, 27-32 (2015).
24. J. H. Kim, D. Lee, T. S. Bae, and Y. S. Lee, The electrochemical enzymatic glucose biosensor based on mesoporous carbon fibers activated by potassium carbonate, *J. Ind. Eng. Chem.*, **25**, 192-198 (2015).
25. J. B. Condon, *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and theory*. 1st ed., 11-18, Elsevier science, Oxford, UK (2006).
26. J. G. Kim, C. H. Chung, and Y. S. Lee, The effect of crystallization by heat treatment on electromagnetic interference shielding efficiency of carbon fibers, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 138-143 (2011).
27. E. R. Thomas, D. Hulicova-Jurcakova, Z. Zhu, and G. Q. Lu, Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors, *Electrochem. Commun.*, **10**, 1594-1597 (2008).
28. K. L. Yang, S. Yiacoumi, and C. Tsouris, Electrosorption capacitance of nanostructured carbon aerogel obtained by cyclic voltammetry, *J. Electroanal. Chem.*, **540**, 159-167 (2003).
29. D. Lee, J. Y. Jung, M. S. Park, and Y. S. Lee, Preparation of novolac-type phenol-based activated carbon with a hierarchical pore structure and its electric double-layer capacitor performance, *Carbon Lett.*, **15**, 192-197 (2014).
30. V. Gupta and N. Miura, Polyaniline/single-wall carbon nanotube (PANI/SWCNT) composites for high performance supercapacitors, *Electrochim. Acta.*, **52**, 1721-1726 (2006).
31. M. Ramani, B. S. Haran, R. E. White, and B. N. Popov, Synthesis and characterization of hydrous ruthenium oxide-carbon supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A374-A380 (2001).