

고출력 전기이중층 커패시터를 위한 핏치계 활성탄소섬유의 함산소불소화 처리

정민정 · 고윤영 · 김경훈 · 이영석[†]

충남대학교 응용화학공학과
(2017년 8월 14일 접수, 2017년 9월 1일 심사, 2017년 9월 12일 채택)

Oxyfluorination of Pitch-based Activated Carbon Fibers for High Power Electric Double Layer Capacitor

Min-Jung Jung, Yoonyoung Ko, Kyung Hoon Kim, and Young-Seak Lee[†]

Department of Engineering chemistry and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 31414, Korea
(Received August 14, 2017; Revised September 1, 2017; Accepted September 12, 2017)

초 록

전기이중층 커패시터(electric double layer capacitor, EDLC) 전극용 핏치계 활성탄소섬유의 고출력 특성을 향상시키기 위하여 불소와 산소 혼합가스의 다양한 불소분압에 따라 함산소불소화 표면처리를 수행하였다. 함산소불소화 처리된 핏치계 활성탄소섬유는 불소 부분압이 증가함에 따라 선형적인 불소관능기의 증가를 보였고, 산소관능기는 증가하였으나 부분압에 따라 차이가 없었다. 또한 함산소불소화를 통하여 활성탄소섬유 표면의 식각 반응으로 인하여 비표면적 및 기공부피는 감소하였으나 중간기공 부피는 약 4.5배 증가하였다. 50%의 불소가스 분압으로 처리한 활성탄소섬유의 경우 5와 50 mV/s의 전압주입속도에서 비정전용량이 약 29%와 61%로 증가함을 확인하였다. 이러한 비정전용량의 향상은 함산소불소화 처리를 통한 활성탄소섬유 표면의 산소 및 불소 관능기의 도입과 중간기공의 증가에 의한 효과로 사료된다.

Abstract

Pitch based activated carbon fibers for electric double layer capacitor (EDLC) electrodes were treated by oxyfluorination via varying the ratio of fluorine and oxygen gases to improve high power property. As the partial pressure of fluorine increased, the oxyfluorinated activated carbon fibers showed an increase of linear fluorine functional groups. While the oxygen functional groups increased, no changes was observed with respect to the partial gas pressure. The specific surface area and pore volume decreased due to the etching reaction on the activated carbon fiber surface through oxyfluorination, but the mesopore volume increased about 4.5 times. In the case of activated carbon fibers treated with 50% of the fluorine gas partial pressure, the specific capacitance increased to about 29% and 61% at scan rates of 5 and 50 mV/s, respectively. The improvement of the specific capacitance was believed to be due to the introduction of oxygen and fluorine functional groups on the activated carbon fiber surface and the increase of mesopores through oxyfluorination.

Keywords: EDLC, activated carbon fiber, oxyfluorination, high power property

1. 서 론

전기이중층 커패시터(electrical double layer capacitor, EDLC)는 전극과 전해질 계면에 형성되는 전기이중층에서 전하를 띤 이온들이 물리적으로 흡·탈착되는 원리를 통해 전기에너지를 저장, 방출하는 장치이다. 때문에 매우 높은 출력 밀도를 가지며 사용 온도 범위와 전압 범위가 넓고, 충전속도가 빠르다는 장점을 가진다[1,2]. 또한, 충·방전 반복이 반영구적이고 사용 중 추가적인 유지보수가 불필요하며 탄

소재료를 사용하기 때문에 공해 유발의 위험성이 극히 적은 장점을 가지고 있어 현재 매우 활발하게 연구되고 있다[3-5]. EDLC에서 전극물질로 다공성 탄소재료를 일반적으로 사용하며, 다공성 탄소물질의 비정전용량 및 출력 특성 등의 전기화학적 특성을 향상시키는 방법에 대한 많은 연구가 있다. 이를 위한 방법에는 화학적 활성화를 통하여 탄소재료의 기공특성을 향상시켜 이온의 물리적 흡착공간을 넓히는 방법과 전극물질의 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있는 이중 관능기를 탄소재료의 표면에 도입하는 방법이 있다[6-9]. 기공특성을 향상시키는 방법은 그 한계가 있기 때문에 이중 관능기 도입 방법 중 질소, 산소 그리고 불소 원소의 도입을 통한 전기화학적 특성 향상에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다. 다양한 이중 관능기 중 산소 관능기인 퀴논형 그룹(C=O)은 산화, 환원 반응을 통하여 다공성 탄소물질의 전기화학적 특성 향상에 도움을 준다는 연구 결과가 많이 알려져 있다

[†] Corresponding Author: Chungnam National University,
Department of Engineering chemistry and Applied Chemistry,
Daejeon 31414, Korea
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: Youngslee@cnu.ac.kr

Table 1. Properties of Pitch with Heat Treated PFO

Sample	Elemental contents (At%)					S.P ¹⁾ (°C)	Q.I ²⁾ (%)
	C	H	O	N	S		
Pitch of carbon fiber	93.68	3.07	1.13	2.12	-	252 °C	> 0.1%

¹⁾ S.P : Softening point, ²⁾ Q.I : Quinoline insoluble

[9,10]. 이러한 산소 관능기를 탄소소재에 도입하는 방법에는 산처리, 산화처리 등이 있는데, 본 실험에서는 불소와 산소를 혼합한 가스를 사용하는 합산소불소화 방법을 이용하여 EDLC 전극물질인 핏치계 활성탄소섬유를 표면처리를 수행하고자 한다[11-13]. 합산소불소화는 기상불소화 방법 중의 하나로, 전극 물질에 불소와 산소 관능기를 동시에 도입할 수 있는 매우 독특한 표면처리 방법이다[14]. 불소는 전기음성도가 크기 때문에 탄소소재의 전기화학적 친화도를 증가시킬 수 있다[15]. 뿐만 아니라 다공성 탄소재료의 기공특성을 변화시키는 표면처리 방법이므로 합산소불소화 표면처리를 통하여 다공성 탄소의 전기화학적 특성을 변화시킬 수 있는 가능성이 있다고 할 수 있다[15].

본 연구에서는 핏치계 활성탄소섬유를 제조하고, 이를 불소와 산소의 혼합비를 변수로 하여 합산소불소화 처리를 수행하였다. 합산소불소화 처리에 따른 활성탄소섬유의 표면 화학 및 기공특성의 변화를 조사하였고, 이러한 변화가 EDLC용 전극의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 실험은 석유계 잔사유인 PFO (pyrolyzed fuel oil, GS Caltex)를 비활성분위기에 열처리 하여 탄소섬유용 핏치를 제조하였으며, 그 물성을 Table 1에 나타내었다. 제조된 핏치를 이용하여 용융방사, 산화 및 열처리를 통하여 탄소섬유를 제조하였다. 핏치계 탄소섬유에 기공을 도입하고 비표면적을 증대시키기 위하여 수산화나트륨 (sodium hydroxide (NaOH))을 화학적 활성화제로 사용하였다. 또한 얻어진 활성탄소섬유는 불소가스와 산소가스의 혼합가스를 이용하여 표면처리 하였으며, 표면처리 된 활성탄소섬유를 이용하여 전극을 제조하기 위하여 도전재료 carbon black (CB, Super P, Timcal Ltd., Switzerland), 결합제로 polyvinylidene fluoride (PVDF, Mw 534,000, Aldrich)를 이용하였다. 또한 분산용매로 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, Aldrich, 99.5%)를 이용하였다.

2.2. 핏치계 활성탄소섬유 제조

핏치계 활성탄소섬유를 제조하기 위하여 PFO를 개질하여 탄소섬유용 핏치를 제조하였다. PFO 4 kg을 회분식 반응기에 넣고 프로펠러형 교반기를 사용하여 200 rpm으로 교반하였고, 일정한 질소유량(2 L/min)을 유지하면서, 360 °C까지 2 °C/min로 승온한 후 3 h 열처리 후에 자연 냉각시켜서 핏치를 제조하였다. 제조된 핏치는 질소가스를 0.6 MPa의 압력으로 300 °C (승온속도 5 °C/min)에서 용융방사 하였으며 10 m/min로 권취하였다. 핏치 섬유를 산화시키기 위하여 공기 분위기 280 °C에서 2 h 열처리한 후 자연냉각 시켰다. 산화된 섬유는 질소가스 분위기에서 1000 °C까지 승온 시킨 후 1 h 동안 유지시켜 탄소섬유를 제조하였으며, 얻어진 핏치계 탄소섬유는 NaOH와 각각 1 : 4의 질량비로 혼합 후 750 °C의 질소가스 분위기에서 3 h 동안 유지시켜 활성화하여 핏치계 활성탄소섬유를 제조하였다.

2.3. 핏치계 활성탄소섬유의 합산소불소화 표면처리

핏치계 활성탄소섬유의 합산소불소화 표면처리를 위하여 니켈 보트에 핏치계 활성탄소섬유를 넣고 회분식 반응기의 내부에 넣은 후 뚜껑을 닫아 완전히 밀봉한 후, 아르곤 가스를 이용하여 반응기의 내부를 세 차례 환기시킨 후, 반응기 내부와 활성탄소섬유의 기공에 존재하는 수분을 포함한 휘발성 물질 등을 제거하기 위하여 120 °C에서 1 h 동안 감압하여 전처리를 실시하였다. 전처리 후, 불소가스와 산소가스의 혼합가스를 0.1 MPa 채워 반응을 실시하였다. 모든 샘플은 각각 불소가스와 산소가스의 비율에 따라 상온에서 10 min간 반응하였으며, 각각의 샘플은 FO-00 (미처리 샘플), FO-37 (불소가스와 산소가스의 혼합비율 = 3 : 7), FO-55 (불소가스와 산소가스의 혼합비율 = 5 : 5), FO-73 (불소가스와 산소가스의 혼합비율 = 7 : 3)로 명명하였다. 반응 종료 후 반응기를 상온까지 냉각하였으며 내부는 아르곤 가스로 3회 환기 시킨 후 시료를 채취하였다.

2.4. 제조된 활성탄소섬유의 물성 분석

탄소섬유로 제조된 핏치의 원소함량을 알아보기 위하여 Thermo사의 FlashEA 1112를 이용하여 C, H, O, N 그리고 S 함량을 각각 확인하였으며, 핏치의 연화점(softening point, SP) 및 퀴놀린 불용분(quinolone insoluble, QI)은 ASTM D 3104와 ASTM D 2318을 통하여 각각 분석하였다. 또한 Micromeritics사의 ASAP 2020을 이용하여 미처리 및 합산소불소화 표면처리 된 핏치계 활성탄소섬유의 기공특성을 분석하였으며 모든 샘플은 150 °C에서 6 h 동안 전처리를 실시한 후 77 K에서 질소 흡·탈착을 통하여 기공특성 분석을 실시하였다. 얻어진 결과의 비표면적, 미세기공 부피 및 기공분포는 Brunauer-Emmett-Teller (BET), t-plot, density functional theory (DFT) 방법을 통하여 계산하여 평가하였다. 한편, 합산소불소화 표면처리에 따른 활성탄소섬유의 표면 관능기 변화를 확인하기 위하여 X-선 광전자 분광법(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy)을 사용하여 합산소불소화 표면처리에 따른 표면의 관능기의 변화를 확인하였다.

2.5. 합산소불소화된 핏치계 활성탄소섬유 전극 제조 및 전기화학 분석

합산소불소화된 핏치계 활성탄소섬유를 이용하여 전극을 제조하기 위하여 활성탄소섬유(0.8 g)와 도전제인 CB (0.1 g)을 6 h 교반한 후, NMP에 결합제 PVDF를 10 wt%로 녹인 용액(1.0 g)을 첨가하여 12 h 동안 교반하였다. 이렇게 제조한 슬러리를 티타늄판에 바 코팅방법을 이용하여 약 100 μm 두께로 코팅한 후 120 °C의 오븐에서 24 h 동안 건조하였다. 이 후 압착기를 이용하여 150 °C에서 20 MPa의 압력으로 압착하여 전극을 제작하였으며, 제작된 전극은 3 × 3 cm²의 크기로 절단하여 120 °C로 유지된 오븐에서 건조 후 전기화학특성 분석을 실시하였다. 제조된 전극의 전기화학특성은 computer-controlled potentiostat/galvanostat (Ivium Technologies, Netherlands)를 이용하여 삼전극법으로 분석하였다. 작업전극은 미처리 및 합산소불소화 표면처리된 활성탄소섬유전극, 기준전극으로 Ag/AgCl, 상대전극으로 백금을

Table 2. XPS Surface Elemental Analysis Parameters of Prepared Samples

Sample	Elemental contents (at %)			O/C (%)	F/C (%)
	C1s	O1s	F1s		
FO-00	92.3	7.7	-	8.4	-
FO-37	73.4	9.6	17.0	13.1	23.2
FO-55	64.8	9.5	25.7	14.7	39.7
FO-73	51.9	9.3	38.8	17.9	74.8

Table 3. C1s Peak Parameters of the Untreated and Oxyfluorinated Pitch Based Activated Carbon Fibers

Component	Peak position (eV)	Concentration (%)				
		FO-00	FO-37	FO-55	FO-73	
C(1)	C-C(sp ²)	284.5	70.3	56.2	52.0	38.6
C(2)	C-C(sp ³)	285.0	21.5	16.6	13.1	11.4
C(3)	C-O	285.5	6.6	3.4	2.7	2.5
C(4)	C=O	286.3	1.6	6.7	7.1	8.1
C(5)	C-F semi-ionic bond	287.7	-	12.4	12.5	23.8
C(6)	C-F sp ² covalently linked to an F atom	288.8	-	4.8	7.0	9.0
C(7)	C-F sp ³ covalently linked to an F atom	289.9	-	-	5.7	6.6

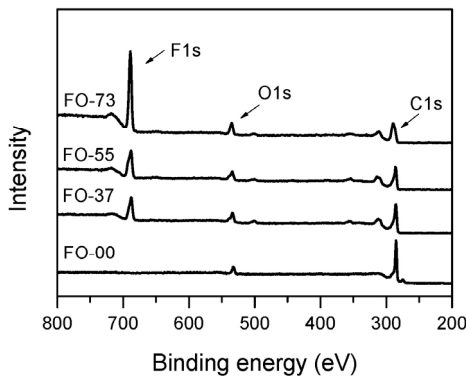


Figure 1. XPS survey spectra of the untreated and oxyfluorinated pitch based activated carbon fibers.

이용하였다. Cyclic voltammetry (CV) 측정은 1 M H₂SO₄ 전해질을 사용하여, 0~1 V 범위에서 5 및 50 mV/s의 전압주입속도로 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 함산소불소화 표면처리에 따른 활성탄소섬유의 표면 화학적 특성

미처리 및 함산소불소화 표면처리 조건에 따른 핏치계 활성탄소섬유의 표면화학적 특성을 XPS를 통하여 분석하였고, 이를 Figure 1 및 Table 2에 나타내었다. Figure 1의 XPS survey 그래프에 나타난 바와 같이, 활성탄소섬유는 284.5 eV에서 C1s 피크, 531.0 eV에서 O1s 피크가 관찰되며 함산소불소화 처리된 활성탄소섬유는 추가적으로 687.7 eV의 F1s 피크가 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 함산소불소화 시 반응가스의 불소 부분압이 증가할수록 687.7 eV의 불소원소 피크가 증가함을 확인할 수 있다.

Table 2에 나타난 C1s, O1s 그리고 F1s의 원소비에서도 이를 확인

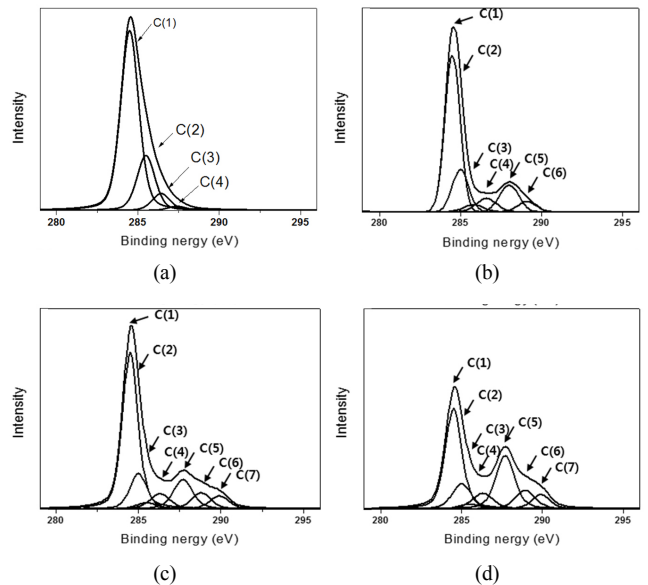


Figure 2. C1s deconvolution of (a) FO-00, (b) FO-37, (c) FO-55, and (d) FO-73.

할 수 있다. 함산소불소화 표면처리 시 이는 반응가스의 불소 부분압이 증가할수록 활성탄소섬유의 불소원소의 함량이 17.0, 25.7 그리고 38.8 at%로 선형적으로 증가함을 볼 수 있다. 함산소불소화 처리 시 탄소재료 표면에 산소관능기가 도입되는 현상이 일어나며 실험 조건과 처리하는 재료의 성질에 따라 산소 도입 정도가 결정된다고 한다[16]. 탄소재료의 함산소불소화 반응은 불소 가스(F₂)가 불소 라디칼(F·)로 분해가 되고, 이 라디칼에 의하여 탄소 표면에 활성점이 생성되게 되고 반응 가스 내에 산소가 탄소 표면에 반응하여 산소관능기가 도입되는 메커니즘으로 진행된다. 본 실험에서의 핏치계 활성탄소섬유는 함산소불소화 처리 시 반응 가스 내에 산소의 부분압과 큰 상관없이

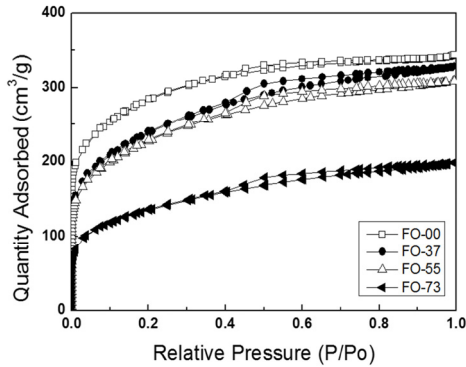


Figure 3. Nitrogen sorption isotherms of untreated and oxyfluorinated pitch based activated carbon fibers at 77 K.

산소 함량이 증가하였다. 반응 메커니즘을 보면 산소가 반응하도록 해주는 역할이 불소 라디칼이므로 반응 가스 내의 산소 부분압이 높으면 반응을 일으키는 불소 라디칼의 양이 적어지기 때문에 반응 가스 내의 산소 가스가 탄소재료와 충분히 반응을 하지 못하는 것이라고 여겨진다.

좀 더 자세한 표면 특성의 차이를 알아보기 위하여 XPS C1s 피크를 각각의 결합구조로 나누었으며 이를 Figure 2에 나타내었다. 또한 Table 3에 각 관능기의 결합에너지 및 함량을 나타내었다. 결합구조의 변화를 확인하기 위하여 pseudo-Voigt 식 (1)을 이용하여 분할을 수행하였으며, 식 (1)을 아래에 나타내었다[17].

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

위 식 (1)에서 $F(E)$ 는 에너지 E 에서의 intensity, H 는 피크의 높이, E_0 는 피크 값, $FWHM$ 은 반폭 값, 마지막으로 S 는 symmetry와 Gaussian-Lorentzian mixing ratio에 관련된 shape function을 의미한다. FO-00의 C1s 주 피크는 각각 284.5, 285.0, 285.5, 그리고 286.3 eV의 결합에너지에서 C(1), C(2), C(3) 그리고 C(4)의 네 가지 피크로 분할되었다. 분할된 각각의 피크는 C(1): C-C(sp²), C(2): C-C(sp³), C(3): C-O 및 C(4): C=O의 결합을 의미한다[18]. 또한 합산소불소화 표면 처리 시 287.7, 288.8 그리고 289.9 eV의 결합에너지에서 각각 C(5): C-F(semi-ionic bond), C(6): C-F(sp² C covalently linked to an F atom) 및 C(7): C-F(sp³ C covalently linked to an F atom)의 결합이 얻어진다[19-20]. 합산소불소화 표면처리 시 반응가스의 불소가스 부분압이 증가할수록 불소와 관련된 세 피크의 비율이 증가함을 확인할 수 있다.

C1s 분해 결과에서 산소관능기의 변화를 살펴보면, 산소관능기와 관련된 C(3)와 C(4)에서 전체 산소관능기의 함량은 합산소불소화 시 소폭 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 반응 가스의 비율이 달라짐에 따라서는 전체 산소 관능기의 함량이 크게 다르지 않는 것을 확인할 수 있다. 하지만 합산소불소화 처리 시 활성탄소섬유의 C-O와 C=O 산소관능기의 비율이 달라지는 것을 볼 수 있다. 미처리 활성탄소섬유의 경우 C-O 결합의 존재가 우세한 바에 비하여, 합산소불소화 처리된 FO-73의 경우에는 C=O 결합의 존재가 우세한 것으로 나타났다.

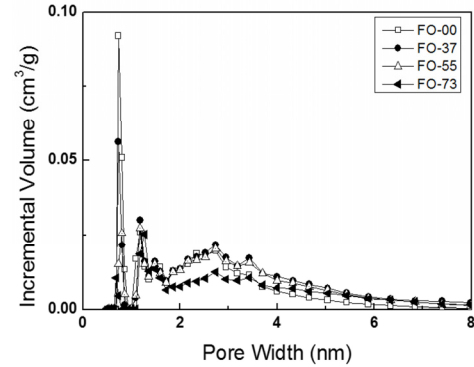


Figure 4. DFT pore size distribution of untreated and oxyfluorinated pitch based activated carbon fibers.

이는 합산소불소화 반응 시 불소라디칼은 활성탄소섬유의 미세 탄소 구조에서 sp² 탄소 결합에 비하여 엣지 부분의 다소 결합력이 낮은 C-H, C-O 결합과 반응하기 때문으로 여겨진다[16,22]. 불소라디칼이 활성탄소섬유 표면의 C-H, C-O 결합과 반응하면서 C-F 관능기가 생성되는데, 이러한 반응 메커니즘 때문에 상대적으로 C-O 결합의 감소가 일어난다고 할 수 있다. C(5)~(7)의 C-F 관능기의 경우에는 합산소불소화 시 불소부분압이 증가할수록 공유결합성 관능기의 관능기가 늘어가는 것을 볼 수 있다.

이러한 합산소불소화로 인한 활성탄소섬유의 C-F, C=O 관능기 비율 변화는 활성탄소섬유 전극의 전기화학적 특성을 변화시킬 수 있다. 불소관능기는 전기화학적으로 레독스 반응에 참여하지는 않지만, 전기음성도가 큰 원소이고 재료 표면의 분극 특성을 변화시킬 수 있다[23]. 그리고 C=O 관능기는 활성탄소 표면에서 레독스 반응이 일어나며 이로 인한 전기화학적 특성을 향상시키는 활성점으로 작용한다고 알려져 있다[24]. 따라서 이러한 합산소불소화 처리된 핏치계 활성탄소섬유의 표면화학적 특성 변화는 활성탄소섬유의 전기화학적 특성 변화를 야기할 것으로 사료된다.

3.2. 합산소불소화 표면처리에 따른 활성탄소섬유의 기공특성

EDLC는 전극과 전해질 사이의 전기이중층에 이온을 물리적으로 흡·탈착하여 충·방전하는 원리로 작동하기 때문에, 활물질인 탄소 재료의 비표면적 및 기공특성이 EDLC의 특성에 큰 영향을 미친다[25]. Figure 3에 미처리 및 합산소불소화 표면처리된 핏치계 활성탄소섬유의 질소 흡·탈착 등온선을 나타내었다. 네 가지 샘플 모두 P/P₀가 0.1 이하일 때 급격하게 흡·탈착이 이루어지고 있는 type I의 형태와 히스테리시스 루프를 나타내는 type IV가 혼합된 형태의 흡착 등온선을 나타내었다[26]. 제조된 활성탄소섬유는 X축 방향으로 뻗어 있는 type H4 형태의 히스테리시스를 가지고 있음을 확인할 수 있다. 이는 슬릿(slot) 형태의 중기공이 많은 다공성 물질인 경우에 나타나는 히스테리시스 형태이다[27]. 합산소불소화 시 활성탄소섬유의 전체적인 흡착량이 감소하고 0.1 P/P₀ 이하의 낮은 상대압에서의 흡착량이 감소하였다. 또한 합산소불소화된 활성탄소섬유의 흡착등온선의 히스테리시스 부분이 넓어지는 것으로 보아 합산소불소화 시 불소라디칼과 활성탄소섬유의 미세조직과의 반응으로 인하여 미세기공이 무너지고 그로 인하여 중간기공이 생성되는 것으로 여겨진다[28]. 이러한 현상은 합산소불소화 시 불소 부분압이 증가할수록 더 두드러지게 나타난다. 활성탄소섬유의 기공분포의 변화를 자세히 알아보기 위하여 Figure 4에 DFT법을 이용하여 계산된 활성탄소섬유의 기공크기 분포

Table 4. Textural Properties of the Untreated and Oxyfluorinated Pitch Based Activated Carbon Fibers

Sample	S_s (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)	R_{mes} (%)
FO-00	1006	0.53	0.50	0.02	5.7
FO-37	848	0.51	0.47	0.04	7.8
FO-55	808	0.48	0.37	0.11	22.9
FO-73	482	0.31	0.28	0.03	9.7

S_s : BET Specific surface Area; V_t : Total pore Volume; V_{mic} : Micropore Volume; V_{mes} : Mesopore Volume; R_{mes} : Mesopore Volume Ratio.

Table 5. The Specific Capacitance for Untreated and Treated Activated Carbon Based Electrodes at Different Scan Rate

Sample	Capacitance (F/g)		Retained Capacitance (%)
	5 mV/s	50 mV/s	
FO-00	228	142	62.3
FO-37	278	199	71.5
FO-55	295	229	77.6
FO-73	100	70	70.0

도를 나타내었다. 활성탄소섬유는 약 0.8 및 1.2 nm 크기의 미세기공과 약 2~6 nm 크기의 중간기공이 주로 발달된 다공성 물질인 것을 확인할 수 있다. 함산소불소화 표면처리 시 불소가스의 함량이 50% 이하일 때까지는 0.8 nm 크기의 미세기공이 감소하고 3~6 nm의 중간기공이 발달하는 것을 확인할 수 있다. 불소부분압이 가장 높은 반응가스로 처리한 FO-73의 경우는 불소가스의 식각 반응이 과도하게 일어나서 전체적으로 기공이 감소된 현상을 보인다.

Table 4에 미처리 및 봉산 처리된 활성탄소의 자세한 기공 특성을 나타내었다. 함산소불소화 후 활성탄소섬유의 비표면적은 17~53%의 감소를 보이며, 최대 58%의 미세기공 부피 감소 또한 확인할 수 있다. 이러한 비표면적 및 미세기공 부피 감소는 불소가스가 다공성 탄소재료의 표면과 반응하여 미세공 벽을 식각시키기 때문이며, 불소가스의 식각반응으로 인하여 미세기공이 무너져 보다 큰 중간기공의 부피를 증가시키는 것으로 보인다[29]. 함산소불소화 후 비표면적이 53%로 가장 크게 감소한 FO-73의 경우에는 반응 전후에 28.6%의 무게 감량이 나타났는데 과한 반응으로 인한 비표면적의 감소가 일어난 것에 반증이 된다. Table 4를 자세히 보면 FO-00의 비표면적과 총 기공부피는 1006 cm^2/g , 0.53 cm^3/g 이고, FO-37과 FO-55의 비표면적은 848, 808 cm^2/g , 미세기공 부피는 0.47, 0.37 cm^3/g 이다. 함산소불소화 표면처리 시 불소가스의 부분압이 증가할수록 비표면적과 미세기공 부피가 감소하는 반면에, 중간기공의 부피가 크게는 5.5배 가량 증가함을 확인할 수 있다. 그러나 FO-73은 비표면적과 기공부피가 크게 감소함을 보이는데, 이는 과량의 불소가스가 반응가스로 존재하기 때문에 미세기공벽과 중간기공벽을 모두 식각시킴으로써 활성탄소섬유의 기공구조를 붕괴시키는 것으로 사료된다. EDLC는 전극과 전해질 사이의 전기 이중층에 이온을 흡·탈착하여 충·방전되기 때문에 이러한 비표면적의 변화가 활성탄소섬유의 전기화학적 특성에 영향을 줄 것으로 예상된다.

3.3. 함산소불소화 반응에 따른 핏치계 활성탄소섬유의 전기화학적 특성

5와 50 mV/s의 전압주입속도에서 측정된 CV 결과를 Figure 4에 나타내었다. 본래 축전기(capacitor)는 전압을 인가하면 전류가 바로 증

가하는 박스형태의 CV 그래프가 나타난다. 그러나 활성탄소의 경우는 인가되는 전위주사속도가 전해질 내 이온이 활성탄소 표면에 흡착하는데 필요한 시간보다 빠르기 때문에 이온이 충분히 흡착되지 않아서 계속해서 전류가 증가하는 형태로 나타난다고 알려져 있다[30]. Figure 4에 나타난 활성탄소섬유 전극의 CV 결과는 다공성 탄소재료의 전형적인 CV 그래프 형태라고 할 수 있다. 또한 0.3~0.4 V 부근에서 퀴논형 관능기인 C=O 결합의 산화, 환원 피크인 것으로 알려져 있는 약한 산화, 환원 피크가 관찰되며, 피크 위치의 이동도 특별히 관찰되지 않는다[31]. 미처리 및 함산소불소화 된 핏치계 활성탄소섬유의 C=O 관능기는 그 조건에 따라 6.7에서 8.1%로 큰 차이가 없으며 CV 그래프의 산화, 환원 피크의 세기 차이가 미비하다.

EDLC전극의 비정전용량은 CV측정으로 얻은 그래프를 이용하여 아래 식 (2)로 계산하였으며, 식 (2)에서 C는 정전용량, w는 활물질의 무게, i는 시간의 경과(dt)에 따른 전류 그리고 ΔV 는 인가전압을 나타낸다[32].

$$C = 1/w\Delta V \int_0^1 idt \quad (2)$$

본 실험 조건에서 미처리 및 함산소불소화 표면처리된 핏치계 활성탄소섬유로 제조된 전극의 비정전용량을 전압주입속도에 따라 각각 계산하여 Table 5에 나타내었다. 5 mV/s의 전압주입속도에서 CV 그래프는 함산소불소화 표면처리 시 불소가스의 분압이 증가할수록 비정전용량 또한 증가함을 보이다가 불소가스와 산소가스의 비율이 7 : 3인 FO-73의 경우 비정전용량이 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 전압주입속도가 50 mV/s일 경우에도 마찬가지이다. EDLC의 전기화학 특성인 전극과 전해질 사이에서 이온의 흡·탈착으로 인하여 전기화학특성을 나타내기 때문에 높은 비표면적 및 기공부피를 갖는 전극 물질이 높은 전정용량을 가질 수 있다. 그러나 이 실험에서 활성탄소섬유의 비표면적 및 기공부피는 함산소불소화 후 모두 감소하는 경향을 보이지만, FO-37과 FO-55의 비정전용량은 FO-00보다 증가하였다. 이는 비표면적과 기공부피는 감소하였으나 함산소불소화를 통하여 도입된 불소관능기로 인하여 활성탄소섬유 표면이 전기화학적인

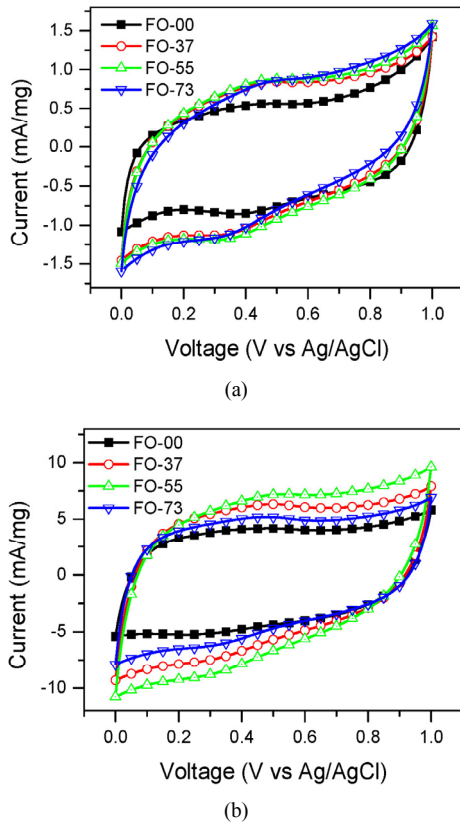


Figure 5. Cyclic voltammograms of the untreated and oxyfluorinated pitch based activated carbon fibers-based electrodes obtained at scan rates of (a) 5 and (b) 50 mV/s.

친화도가 증가했기 때문이라고 할 수 있다[33]. 그리고 합산소불소화 후 활성탄소섬유의 미세기공이 줄어들고 중간기공의 비율이 증가하였는데, 이 중간기공의 증가가 전극과 전해질 사이에서 이온의 흡·탈착이 원활하게 하기 때문에 보다 높은 비정전용을 가지게 된다고 볼 수 있다[34]. 미세기공의 경우 기공 내에 이온들을 잘 저장할 수 있으므로 낮은 전압주입속도에서의 정전용량을 증가시키는데 중요한 역할을 한다[35]. 그러나 고출력 방전 및 유지용량 부분에 있어서는 이온의 확산이 더 중요한 부분으로 작용하기 때문에 중간기공의 역할이 더 중요하다고 할 수 있다[36,37]. 따라서 FO-55는 FO-00과 FO-37에 비하여 낮은 비표면적과 기공부피를 가짐에도 불구하고 높은 중간기공의 부피를 가지고 있으므로 정전용량과 유지용량이 증가할 수 있는 것이다. 그러나 FO-73의 경우는 과도한 합산소불소화 반응으로 인하여 급격한 비표면적 감소 및 기공의 붕괴가 일어났기 때문에 가장 많은 관능기가 도입되었음에도 불구하고 정전용량이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기이중층 커패시터의 전극소재인 핏치계 활성탄소섬유의 고출력 특성을 향상시키기 위하여 불소와 산소가스의 혼합비를 조절하여 합산소불소화 표면처리를 수행하였다. 합산소불소화 처리는 핏치계 활성탄소섬유의 기공벽을 식각시켜 비표면적 및 기공부피를 감소시키며 산소와 불소관능기를 도입시켰다. 그러나 중간기

공이 5배 이상 증가하였으며, 이렇게 발달된 중간기공으로 인하여 계면에서의 이온 흡·탈착이 원활해지므로 비정전용량이 전압 주입속도 5 mV/s와 50 mV/s일 경우 각각 약 29%와 61% 증가함을 확인할 수 있었다. 특히 상대적으로 빠른 전압주입속도인 50 mV/s에서 비정전용량이 크게 증가했고 유지용량 또한 증가하였다. 이러한 결과로부터 합산소불소화 표면처리는 핏치계 활성탄소섬유의 기공 특성을 변경하여 전기화학적 특성을 향상시키며, 특히 고출력 성능을 향상시키는데 적합한 처리방법이라고 할 수 있다.

References

- H. Ji, X. Zhao, Z. Qiao, J. Jung, Y. Zhu, Y. Lu, L. L. Zhang, A. H. MacDonald, and R. S. Ruoff, Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors, *Nat. Commun.*, **5**, 3317 (2014).
- N. L. Torad, R. R. Salunkhe, Y. Li, H. Hamoudi, M. Imura, Y. Sakka, C. C. Hu, and Y. Yamauchi, Electric double-layer capacitors based on highly graphitized nanoporous carbons derived from ZIF-67, *Chem. Eur. J.*, **20**, 7895-7900 (2014).
- D. Bhattacharjy and J. S. Yu, Activated carbon made from cow dung as electrode material for electrochemical double layer capacitor, *J. Power Sources*, **262**, 224-231 (2014).
- L. Wei and G. Yushin, Electrical double layer capacitors with activated sucrose-derived carbon electrodes, *Carbon*, **49**, 4830-4838 (2011).
- Q. Li, F. Liu, L. Zhang, B. J. Nelson, S. Zhang, C. Ma, X. Tao, J. Cheng, and X. Zhang, In situ construction of potato starch based carbon nanofiber/activated carbon hybrid structure for high-performance electrical double layer capacitor, *J. Power Sources*, **207**, 199-204 (2012).
- M. J. Jung, E. Jeong, S. Cho, S. Y. Yeo, and Y. S. Lee, Effects of surface chemical properties of activated carbon modified by amino-fluorination for electric double-layer capacitor, *J. Colloid Interface Sci.*, **381**, 152-157 (2012).
- J. W. Lim, E. Jeong, M. J. Jung, S. I. Lee, and Y. S. Lee, Preparation and electrochemical characterization of activated carbon electrode by amino-fluorination, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 405-410 (2011).
- C. Lei, N. Amini, F. Markoulidis, P. Wilson, S. Tennison, and C. Lekakou, Activated carbon from phenolic resin with controlled mesoporosity for an electric double-layer capacitor (EDLC), *J. Mater. Chem. A*, **1**, 6037-6042 (2013).
- V. Gupta and N. Miura, Polyaniline/single-wall carbon nanotube (PANI/SWCNT) composites for high performance supercapacitors, *Electrochim. Acta*, **52**, 1721-1726 (2006).
- 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).
- E. Lee, S. H. Kwon, P. Choi, J. C. Jung, and M. S. Kim, Electrochemical performance of activated carbon electrode materials with various post treatments for EDLC, *Korean J. Mater. Res.*, **24**, 285-292 (2014).
- J. G. Wu, I. P. Hong, S. M. Park, S. Y. Lee, and M. S. Kim, Electrochemical properties of EDLC electrodes prepared by acid and heat treatment of commercial activated carbons, *Carbon Lett.*, **9**, 137-144 (2008).

13. M. J. Jung, H. R. Yu, D. Lee, and Y. S. Lee, Effect of boric acid treatment on the electrochemical properties of the phenol-based activated carbon, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 201-207 (2013).
14. Y. S. Lee and B. K. Lee, Surface properties of oxyfluorinated PAN-based carbon fibers, *Carbon*, **40**, 2461-2468 (2002).
15. M. J. Jung, E. Jeong, S. Kim, S. I. Lee, J. S. Yoo, and Y. S. Lee, Fluorination effect of activated carbon electrodes on the electrochemical performance of electric double layer capacitors, *J. Fluor. Chem.*, **132**, 1127-1133 (2011).
16. M. J. Kim, M. J. Jung, S. S. Choi, and Y. S. Lee, Adsorption characteristics of chromium ion at low concentration using oxyfluorinated activated carbon fibers, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 432-438 (2015).
17. R. Hesse, P. Streubel, and R. Szargan, Product or sum: comparative tests of Voigt, and product or sum of Gaussian and Lorentzian functions in the fitting of synthetic Voigt-based X-ray photoelectron spectra, *Surf. Interface Anal.*, **39**, 381-391 (2007).
18. C. Popov, M. F. Plass, A. Bergmaier, and W. Kulisch, Synthesis of carbon nitride films by low-power inductively coupled plasma-activated transport reactions from a solid carbon source, *Appl. Phys. A*, **69**, 241-244 (1999).
19. A. Tressaud, E. Durand, and C. Labrugère, Surface modification of several carbon-based materials: comparison between CF₄ rf plasma and direct F₂-gas fluorination routes, *J. Fluor. Chem.*, **125**, 1639-1648 (2004).
20. R. B. Mathur, V. Gupta, O. P. Bahl, A. Tressaud, and S. Flandrois, Improvement in the mechanical properties of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fibers after fluorination, *Synth. Met.*, **114**, 197-200 (2000).
21. Y. S. Lee and B. K. Lee, Surface properties of oxyfluorinated PAN-based carbon fibers, *Carbon*, **40**, 2461-2468 (2002).
22. M. J. Jung, J. W. Lim, I. J. Park, and Y. S. Lee, Fluorination of polymethylmethacrylate (PMMA) film and its surface characterization, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 317-322 (2010).
23. A. Bismarck, R. Tahhan, J. Springer, A. Schulz, T. M. Klapötke, H. Zell, and W. Michaeli, Influence of fluorination on the properties of carbon fibres, *J. Fluor. Chem.*, **84**, 127-134 (1997).
24. G. Milczarek, A. Ciszewski, and I. Stepniak, Oxygen-doped activated carbon fiber cloth as electrode material for electrochemical capacitor, *J. Power Sources*, **196**, 7882-7885 (2011).
25. B. Xu, F. Wu, R. Chen, G. Cao, S. Chen, and Y. Yang, Mesoporous activated carbon fiber as electrode material for high-performance electrochemical double layer capacitors with ionic liquid electrolyte, *J. Power Sources*, **195**, 2118-2124 (2010).
26. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity* (2nd ed.), Academy Press, London, UK (1982).
27. K. László, Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry, *Colloid Surf. A*, **265**, 32-39 (2005).
28. E. Jeong, M. J. Jung, and Y.-S. Lee, Role of fluorination in improvement of the electrochemical properties of activated carbon nanofiber electrodes, *J. Fluor. Chem.*, **150**, 98-103 (2013).
29. M. J. Jung, E. Jeong, and Y. S. Lee, The surface chemical properties of multi-walled carbon nanotubes modified by thermal fluorination for electric double-layer capacitor, *Appl. Surf. Sci.*, **347**, 250-257 (2015).
30. 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).
31. Y. H. Lee, K. H. Chang, and C. C. Hu, Differentiate the pseudocapacitance and double-layer capacitance contributions for nitrogen-doped reduced graphene oxide in acidic and alkaline electrolytes, *J. Power Sources*, **227**, 300-308 (2013).
32. 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).
33. M. J. Jung, E. Jeong, J. W. Lim, S. I. Lee, and Y. S. Lee, Physico-chemical surface modification of activated carbon by oxyfluorination and its electrochemical characterization, *Colloid Surf. A*, **389**, 274-280 (2011).
34. W. Xiong, M. Liu, L. Gan, Y. Lva, Y. Li, L. Yang, Z. Xu, Z. Hao, H. Liu, and L. Chen, A novel synthesis of mesoporous carbon microspheres for supercapacitor electrodes, *J. Power Sources*, **196**, 10461-10464 (2011).
35. M. Endo, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba, and K. Ishii, Supercapacitor electrodes from new ordered porous carbon materials obtained by a templating procedure, *Carbon Lett.*, **1**, 117-128 (2001).
36. 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).
37. C. Vix-Guterl, S. Saadallah, K. Jurewicz, E. Frackowiak, M. Reda, J. Parmentier, J. Patarin, and F. Beguin, Supercapacitor electrodes from new ordered porous carbon materials obtained by a templating procedure, *Mater. Sci. Eng. B*, **108**, 148-155 (2004).