[논 문] 한국재료학회지
Korean J. Mater. Res.
Vol. 29, No. 3 (2019)
https://doi.org/10.3740/MRSK.2019.29.3.167

전기 이중층 커패시터를 위한 다공성 탄소나노섬유의 메조 기공 제어 효과

조현기[1] · 신동요[2] · 안효진[1,2†]
[1]서울과학기술대학교 신소재공학과
[2]서울과학기술대학교 의공학-바이오소재 융합 협동과정 신소재공학프로그램

Mesoporous Control Effect of Porous Carbon Nanofibers for Electrical Double-Layer Capacitors

Hyun-Gi Jo[1], Dong-Yo Shin[2] and Hyo-Jin Ahn[1,2†]
[1]Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea
[2]Program of Materials Science & Engineering, Convergence Institute of Biomedical Engineering and Biomaterials, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

(Received December 30, 2018 : Revised January 10, 2019 : Accepted January 11, 2019)

Abstracts To improve the performance of carbon nanofibers as electrode material in electrical double-layer capacitors (EDLCs), we prepare three types of samples with different pore control by electrospinning. The speciments display different surface structures, melting behavior, and electrochemical performance according to the process. Carbon nanofibers with two complex treatment processes show improved performance over the other samples. The mesoporous carbon nanofibers (sample C), which have the optimal conditions, have a high sepecific surface area of 696 m^2 g^{-1}, a high average pore diameter of 6.28 nm, and a high mesopore volume ratio of 87.1%. In addition, the electrochemical properties have a high specific capacitance of 110.1 F g^{-1} at a current density of 0.1 A g^{-1} and an excellent cycling stability of 84.8% after 3,000 cycles at a current density of 0.1 A g^{-1}. Thus, we explain the improved electrochemical performance by the higher reaction area due to an increased surface area and a faster diffusion path due to the increased volume fraction of the mesopores. Consequently, the mesoporous carbon nanofibers are demonstrated to be a very promising material for use as electrode materials of high-performance EDLCs.

Key words electrical double layer capacitor, electrospinning, mesoporous structure, carbon nanofiber.

1. 서 론

최근에는 지하 자원의 고갈 및 환경 오염의 문제로 이를 대체할 수 있는 신재생 에너지의 관심이 점점 더 많아지면서, 에너지 저장소자들의 중요성이 높아지고 있다. 특히 전기화학 기반의 에너지 저장 소자들 중 전기화학 커패시터는 전기 자동차 및 휴대용 전자 기기 등 다양한 분야의 전력 공급원으로 널리 사용되며 고출력, 고밀도, 우수한 사이클 안정성, 빠른 에너지 저장 능력 및 낮은 작동 온도 등의 장점을 가지고 있다. 전기화학 커패시터는 사용되는 서로 다른 에너지 저장 및 작동원리에 따라 일반적으로 전기 이중층 커패시터(electrical double layer capacitor, EDLC), 의사 커패시터(pseudocapacitor)로 구분 된다. 특히 전기 이중층 커패시터는 이온의 물리적인 흡착과 탈착을 이용해 에너지를 저장하는 에너지 저장소자로서, 높은 파워밀도, 긴 수명 유지특성, 빠른 충방전 속도와 높은 안정성 등 많은 장점을 가지고 있어 산업적으로 많이 이용되고 있다.[1)] 전기 이중층 커패시터의 구성은 일반적으로 전극과 전해질 그리고 분리막으로 되어 있으며, 전극과 전해질

†Corresponding author
E-Mail : hjahn@seoultech.ac.kr (H.-J. Ahn, Seoul Nat'l Univ. Sci. and Technol.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

계면 사이에 이동하는 전하를 축적하여 에너지를 저장할 수 있다. 전기 이중층 커패시터는 주로 탄소 기반 전극을 사용하며, 그 종류로는 활성탄(activated carbon), 그래핀(graphene), 탄소나노튜브(carbon nanotubes), 그리고 탄소나노섬유(carbon nanofibers) 등과 같은 다양한 탄소 재료가 넓게 연구되고 있다.[3,4] 그 중에서 탄소 나노섬유는 높은 비표면적, 높은 종회비, 우수한 화학적 및 물리적 특성을 가지고 있다. 그러나 전기 이중층 커패시터의 성능 향상을 위해서는 더 증가된 비표면적과 기공제어가 필요하다. 다시 말하면 탄소 기반 소재의 비표면적은 높은 비 전기 용량을 얻는 측면에서 중요하고 다양한 기공의 형성은 충/방전 속도 및 안정성을 얻는 측면에서 중요하다.[5] 따라서 현재까지 탄소나노섬유의 비표면적 증가를 위한 표면의 거칠기 제어 그리고 기공의 형성을 위해 국제 순수 응용 화학 연합(international union of pure and applied chemistry, IUPAC)에서 정의한 메조 크기의 기공(mesopore, 2 nm~50 nm)을 형성하는 다양한 방법의 연구가 진행되고 있다.[6,7] 대표적으로 수산화칼륨 (KOH) 활성화 또는 금속 또는 금속산화물을 복합화 후 산 에칭 공정을 이용하는 방법 등이 있다.[2,8] 예를 들면 Lee 등은 기공 형성용 고분자인 poly (methyl methacrylate)(PMMA)를 이용하여 나노섬유를 합성하였고, 수산화칼륨을 이용한 탄화공정을 통해 활성화된 다공성의 탄소나노섬유를 제조하였다.[9] 또 다른 예로, An 등은 주석산화물(SnO_2)을 이용한 수소 열처리 및 산 에칭 과정을 이용하여 표면에 기공을 형성하여 높은 비표면적과 높은 메조 기공 분율의 탄소나노섬유를 제조하였다.[10] 이와 같이 전기 이중층 커패시터의 높은 비용량과 안정성을 갖기 위해서는 탄소나노섬유의 표면적 증가 및 메조 기공을 형성 시키는 것이 중요하다. 그러나 현재까지 기공형성 고분자의 용해 특성과 금속산화물의 용해 특성 두가지 방법을 복합하여 비표면적 증가와 메조 기공의 형성을 제어한 방법은 연구되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 탄소나노섬유의 비표면적 증가 및 메조 기공 형성을 위해 기공형성 고분자인 Poly(vinylpyrrolidone) (PVP)의 친수성 작용기 용해 특성을 이용하여 비표면적을 향상시켰고, 산화 아연 나노입자(ZnO nanopowder)의 탄화 및 산 에칭 공정을 이용하여 메조 기공 형성 및 분포를 제어하여, 최종적으로 높은 비표면적과 높은 메조 기공 분율을 갖는 탄소나노섬유를 제조하였다.

2. 실험방법

비표면적 및 메조 기공 향상을 시킨 다공성 탄소나노섬유를 제조하기 위하여 다음과 같이 전기방사법을 사용하여 제조하였다. 10 wt% polyacrylonitrile(PAN, M_w = 150,000 g mol^{-1}, Aldrich)에 poly(vinylpyrrolidone)(PVP, M_w = 130,000 g mol^{-1}, Aldrich)와 산화아연 나노입자(ZnO nanopowder, <50 nm)를 각각 0.5 wt%와 15 wt%를 첨가하여 N,N-dimethylformamide(DMF, 99.8 %, Aldrich) 용매에 교반기를 이용하여 24시간 동안 용해시켰다. 그 후 충분히 용해된 용액을 10 mL 주사기에 옮긴 후 23 gauge 바늘을 결합했다. 주사기를 주사기 펌프에 결합하고 챔버 내에서 주사기 바늘과 포집판 사이를 15 cm 거리로 고정하였다. 주사기 펌프의 공급속도는 0.03 mL h^{-1}로 설정 하였고, DC power supply 를 이용하여 13 kV의 고전압을 인가 하였으며, 온도와 습도는 각각 ~25 °C 및 ~20 %로 유지하였다. 전기방사로 수집한 나노섬유는 100 mL의 증류수에 담근 후 초음파 세척기를 이용하여 1시간 동안 진행하였다. 이때 나노섬유에 함유된 친수성의 PVP 고분자가 증류수에 용해되어 표면에 작은 기공들을 형성하고 거친 표면을 갖게 된다. 세척이 끝난 나노섬유를 건조 오븐을 이용하여 80 °C에서 6시간 동안 건조하였다. 건조가 끝난 나노섬유는 280 °C에서 2시간 동안 안정화 시킨 후 800 °C에서 2시간 동안 질소(Nitrogen, 99.999 %) 분위기에서 탄화하여 탄소나노섬유를 제조하였다. 그 후 탄소나노섬유에 내재된 산화아연 나노입자를 염산(HCl, 37.0 %, SAMCHUN)을 이용하여 완전히 제거하여 탄소나노섬유에 메조 기공을 형성하였다. 산화아연이 제거된 다공성 탄소나노섬유는 증류수를 이용하여 3회 세척한 후 건조 오븐을 이용하여 80 °C에서 12시간동안 완전히 건조하였다. 위의 과정 중 PVP 고분자와 산화아연을 첨가하지 않은 탄소나노섬유, PVP 고분자만 첨가한 탄소나노섬유, PVP 고분자 및 산화아연을 함께 첨가한 탄소나노섬유를 각각 sample A, sample B 및 sample C로 지칭하였다.

제조된 샘플들의 구조 및 형태 분석을 위해 전계방향 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscopy, FESEM, Hitachi S-4800)과 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM, JEOL 2100F)을 이용하여 분석을 수행하였다. 그리고 제조한 탄소나노섬유들의 비표면적 및 평균 기공 직경을 관찰하기 위하여 Brunauer-Emmet-Teller(BET) 및 Barrtt-Joyner-Halenda(BJH) 분석을 350 °C에서 질소 가스 흡/탈착을 이용하여 수행하였다. 결정 구조 분석은 X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD, Rigaku Rint 2500)을 이용하였고 2θ = 10~90° 회절 범위내에서 1° min^{-1}의 속도로 측정하였다. 전기화학 분석을 진행하기 위해 다공성 니켈 폼(surface density: 350 g m^{-2}, Area: 0.3 m^2) 을 기판으로 하고 6 M의 수산화칼륨 수용액을 전해질로 하는 대칭 2전극 시스템을 구축하여 수행되었다. 전극의 제조

는 70 wt%의 제조된 샘플, 결합제로서의 20 wt%의 poly (vinylidene difluoride)(PVDF), 전도성 물질로서의 10 wt% Ketjen black(Mitsubishi Chemical, ECP-600JD)를 용매인 N-methyl-2-pyrrolidinone(NMP, 99.5 %)과 혼합 및 충분히 분산시켜, 준비된 다공성 니켈 폼에 도포한 뒤 80 °C의 오븐에서 12시간 동안 건조 시켰다. 제조한 샘플들의 전기화학적 특성 평가는 순환 전압-전류법(cyclic voltammatery, CV) 및 정전류 충/방전법(galvanostatic charge/discharge)을 통해 측정되었다. 순환 전압-전류법은 0.0-1.0 V의 전압범위에서 100 mV s^{-1}의 스캔 속도로 측정되었으며, 정전류 충/방전 측정은 0.0-1.0 V의 전압범위에서 0.1-2.0 A g^{-1}의 전류밀도로 평가되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 다공성 탄소나노섬유의 제조과정 모식도를 나타낸다. 초기 전기방사법이 끝난 as-spun상태의 나노섬유의 경우 PVP 고분자 및 산화아연 나노입자가 고르게 분포되어 있다[Fig. 1(a)]. 전기방사된 나노섬유를 구성하고 있는 PAN고분자는 소수성 고분자이며, 반면에 첨가된 PVP 고분자의 경우 친수성 고분자로서, 서로 혼합된 후 친수성의 PVP 고분자는 증류수를 이용한 초음파 세척 과정에서 물에 용해 및 응집되어 나노섬유 표면에 작은 기공을 형성하여 거친 표면을 나타낸다[Fig. 1(b)].[11] 거친 표면과 작은 기공이 형성되어 비표면적이 증가한 나노섬유는 탄화과정을 거치면서 산화아연 입자가 내재된 탄소나노섬유를 형성한다. 탄화 과정에서 산화아연 나노입자는 419.5 °C 이상의 고온에서 용해된 후 응집된 상태로 탄소나노섬유 표면과 내부에 남아있게 된다[Fig. 1(c)].[12] 산화아연 입자가 내재된 탄소나노섬유는 염산 에칭을 통해 내재된 산화아연 입자들이 완전히 제거되고, 입자들이 위치했던 자리에 메조 기공을 형성하여 더 높은 비표면적을 가지게 된다[Fig. 1(d)]. 따라서 위와 같은 과정을 통해 비표면적 및 메조 기공 분율이 향상된 다공성 탄소나노섬유 제조를 성공적으로 수행하였다.

Fig. 2는 sample A, sample B 및 sample C의 저배율 주사 전자 현미경 이미지 [(a)-(c)] 및 고배율 주사 전자 현미경 이미지 [(d)-(f)]를 나타낸다. Fig. 2(a)-(c)에서 보여지는 것처럼 모든 탄소나노섬유는 네트워크 구조를 형성하고 있으며 각각의 탄소나노섬유의 직경은 sample A의 경우 약 222.46 nm-232.58 nm, sample B의 경우 약 227.63 nm-231.59 nm, 그리고 sample C의 경우 약 216.58 nm-243.63 nm 로 나타났다. 또한, sample A는 탄소나노섬유 표면이 비교적 매끄럽게 나타났으며, 반면 sample B의 경우에는 sample A보다 상대적으로 거친 표면으로 나타났다[Fig. 2(d, e)]. 이는 첨가된 PVP 고분자가 증류수를 이용한 초음파 세척을 통해 제거됨에 따라 작은 기공들이 응집되어 거친 표면의 형태를 나타낸 것으로 판단된다. 특히, sample C는 산화아연 나노입자가 제거됨에 따라 약 20~50 nm의 메조 기공이 형성된 것을 알 수 있다. 이러한 원인은 첨가된 산화아연 나노입자가 탄화 과정 중에 용융 및 응집되어 메조 크기의 입자를 형성하고, 염산 에칭을 통해 산화아연 입자가 완전히 제거됨에 따라 메조 기공을 형성하기 때문이다. 따라서 주사 전자 현미경 분석을 통해 다공성 탄소나노섬유가 성공적으로 합성된 것을 확인하였다.

Fig. 3은 sample A, sample B 및 sample C의 저배율 투과 전자 현미경 이미지 [(a)-(c)] 및 고배율 투과 전자 현미경 이미지 [(d)-(f)]를 나타낸다. Sample A [Fig. 3(a), (d)]의 경우 매끈한 표면과 기공이 없는 탄소나노

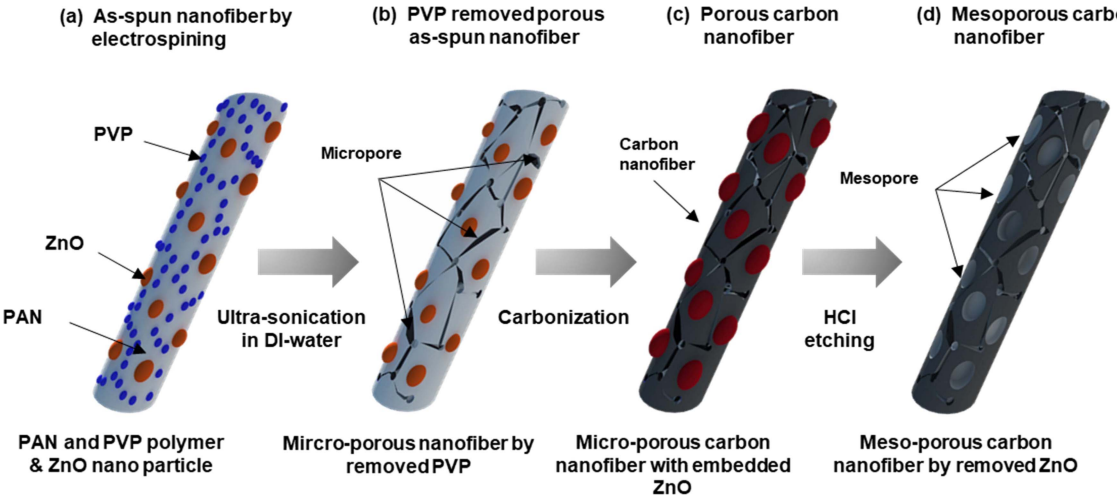

Fig. 1. A schematic illustration of mesoporous CNF prepared using electrospinning, Ultra-sonication in DI-water, carbonization, and HCl etching.

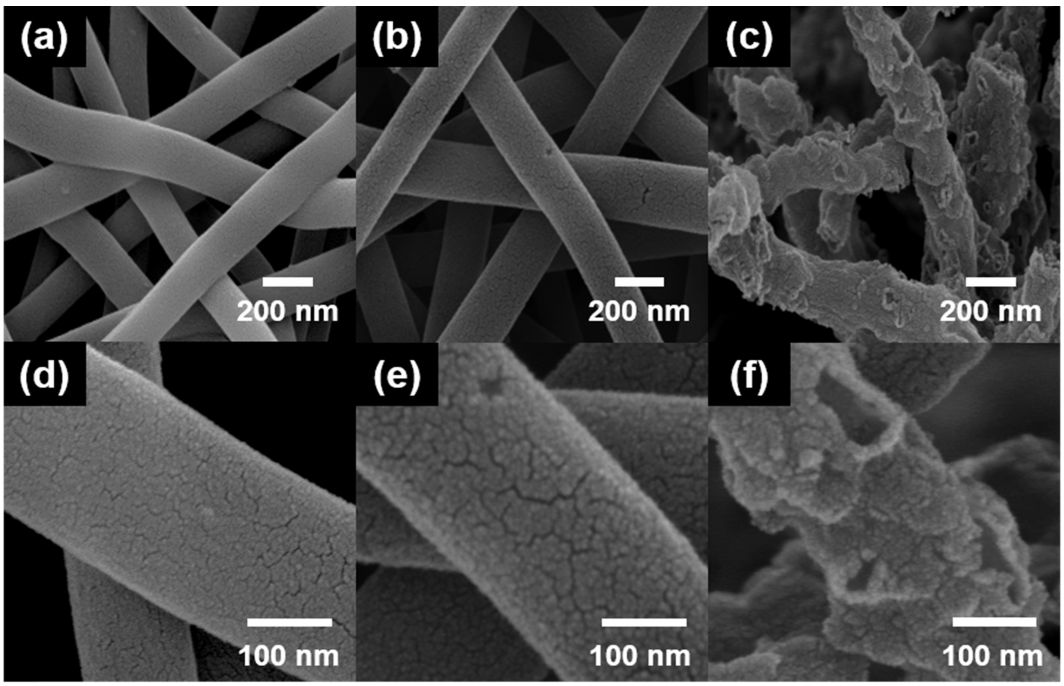

Fig. 2. FESEM images of (a, d) Sample A, (b, e) Sample B, and (c, f) Sample C.

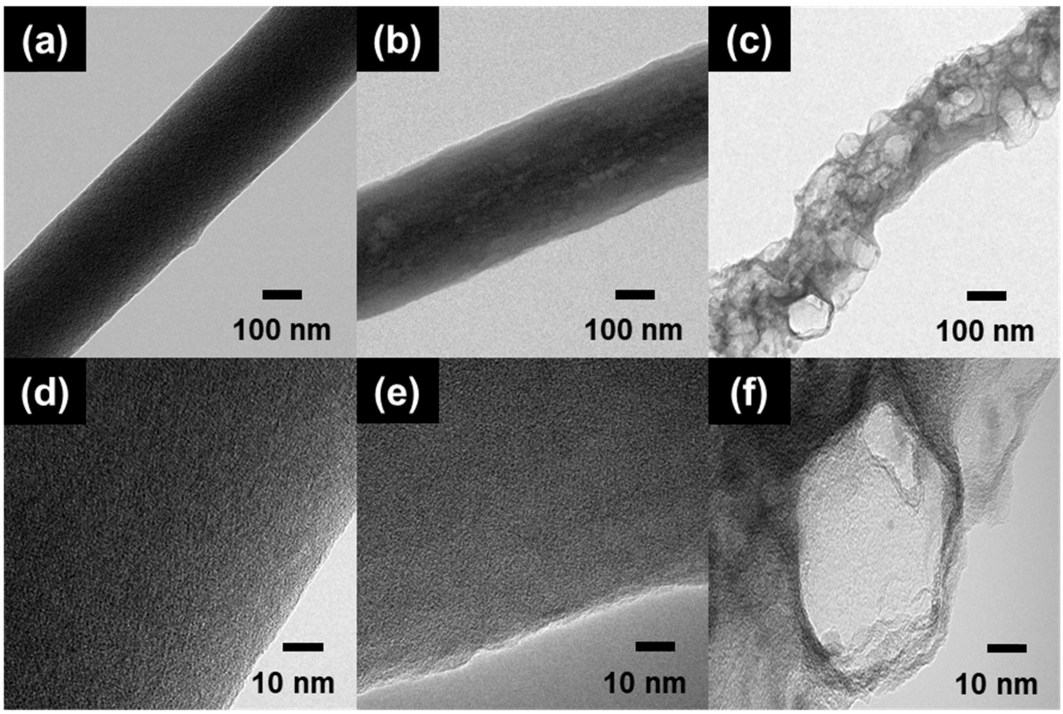

Fig. 3. TEM images of (a, d) Sample A, (b, e) Sample B, and (c, f) Sample C.

섬유의 내부를 관찰 할 수 있고, sample B [Fig. 3(b), (e)]의 경우 sample A에 비해 거친 표면과 내부에는 기공들이 형성된 것을 관찰할 수 있다. 탄소나노섬유 표면 및 내부에 생성된 거친 표면과 기공은 첨가된 친수성 고분자인 PVP가 증류수를 이용한 초음파 세척단계에서 표면에 응집되고 제거되면서 생긴 것을 알 수 있다. sample C [Fig. 3(c), (f)]의 경우에는 표면과 내부에 탄화과정에서 응집된 산화아연 입자가 염산 에칭 과정에서 제거되면서 생긴 것으로 보이는, 평균 20~50 nm의 많은 메조 기공들이 탄소나노섬유 전체에 골고루 분포

하는 것을 관찰할 수 있다. 또한 용해 및 응집되어 존재했던 산화아연 입자들이 완전히 제거되어, 탄소나노섬유 표면과 내부에 생성된 기공 외에는 다른 입자들은 존재하지 않은 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 sample A, sample B 및 sample C의 X-선 회절분석 패턴을 나타낸다. 모든 샘플은 약 25° 부근에서 완만한 회절 peak를 보이는데, 이는 일반적인 비정질 구조의 특징을 갖는 흑연의 (002)면을 나타낸다. 또한 sample C의 X-선 회절분석 패턴에서 비정질 흑연 구조를 제외한 다른 회절 peak는 나타나지 않는 것으로 보아 탄화과정에서 응집된 산화아연 나노입자들이 염산 에칭 처리 동안 완전히 제거된 것을 알 수 있으며, 이는 투과 전자 현미경 분석 결과와 일치한다.

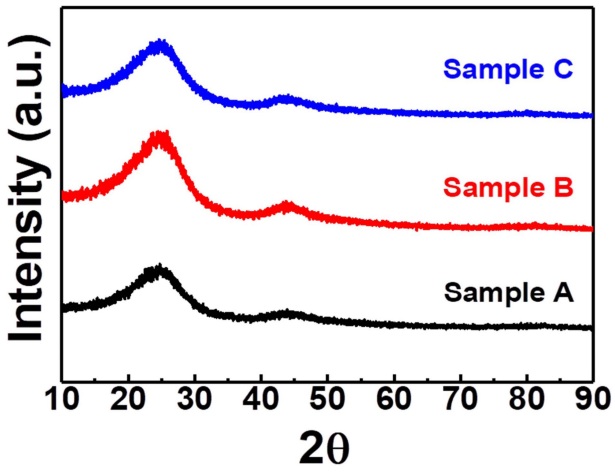

Fig. 4. (a) XRD data of the Sample A, Sample B, and Sample C.

또한 제조한 샘플들의 비표면적 및 기공 분포도를 확인하기 위하여 질소 흡착/탈착 분석을 수행하였고, Table 1에 간략히 나타냈다. sample A, sample B 및 sample C의 비표면적은 각각 347 $m^2 g^{-1}$, 424 $m^2 g^{-1}$ 및 696 $m^2 g^{-1}$로 관찰되었고, Fig. 5(a)에서 언급한 것처럼 평균 기공의 크기는 sample A와 sample B의 경우 각각 약 2.17 nm, 약 2.51 nm의 작은 평균 기공 크기를 지니며 각각 5 %, 6 %의 낮은 메조 기공 분율을 나타냈다. 반면에 sample C의 경우 6.28 nm의 큰 평균 기공 크기를 지니며, 87.1 %의 높은 메조 기공 분율을 나타내었다. 또한 Fig. 5(b)에서는 질소 흡착/탈착 분석의 기공 직경에 따른 기공 부피분율 도표로서 sample A와 sample B의 경우 10 nm 크기 이하의 범위에서 높은 기공의 부피 분율을 가지고 있으며 두 샘플의 차이는 PVP고분자의 제거에 의해 형성된 거친 표면의 영향으로 판단된다. sample C의 경우 21.29-50.37 nm 크기를 갖는 메조 기공의 부피 분율이 급격히 증가하는 것으로 나타나는데, 이는 산화아연 나노입자가 제거됨에 따라 표면 및 내부에 형성

Table 1. Summary of specific surface area (S_{BET}), total pore volume, average pore diameter, and pore-size distribution data for Sample A, Sample B, and Sample C.

Samples	S_{BET} [m^2 g^{-1}]	Total pore volume (p/p_0=0.990) [cm^3 g^{-1}]	Average pore diameter [nm]	Pore size distribution	
				V_{micro} (%)	V_{meso} (%)
Sample A	347	0.1892	2.17	95.0	5.0
Sample B	424	0.2666	2.51	94.0	6.0
Sample C	696	1.0881	6.28	12.9	87.1

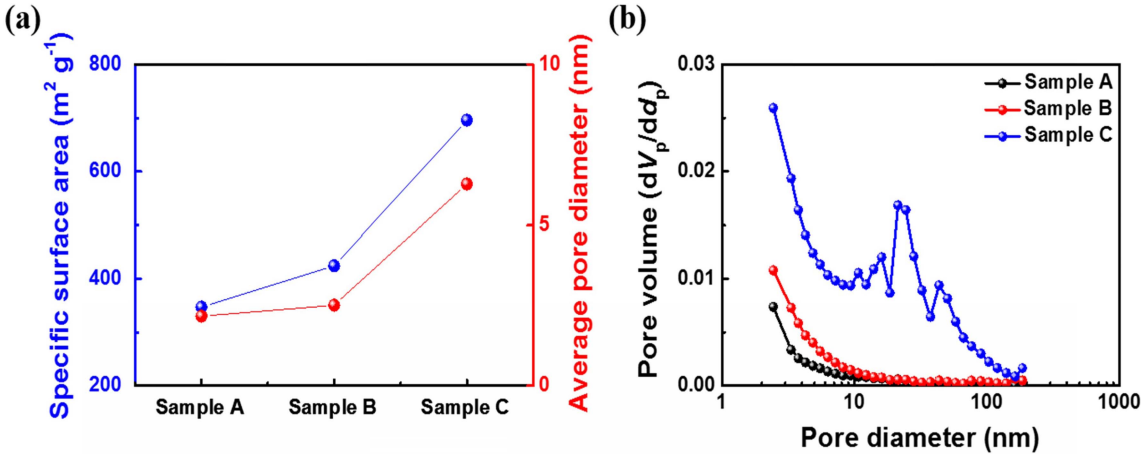

Fig. 5. (a) Summary of specific surface area (S_{BET}), average pore diameter, (b) pore-size distribution data for Sample A, Sample B, and Sample C.

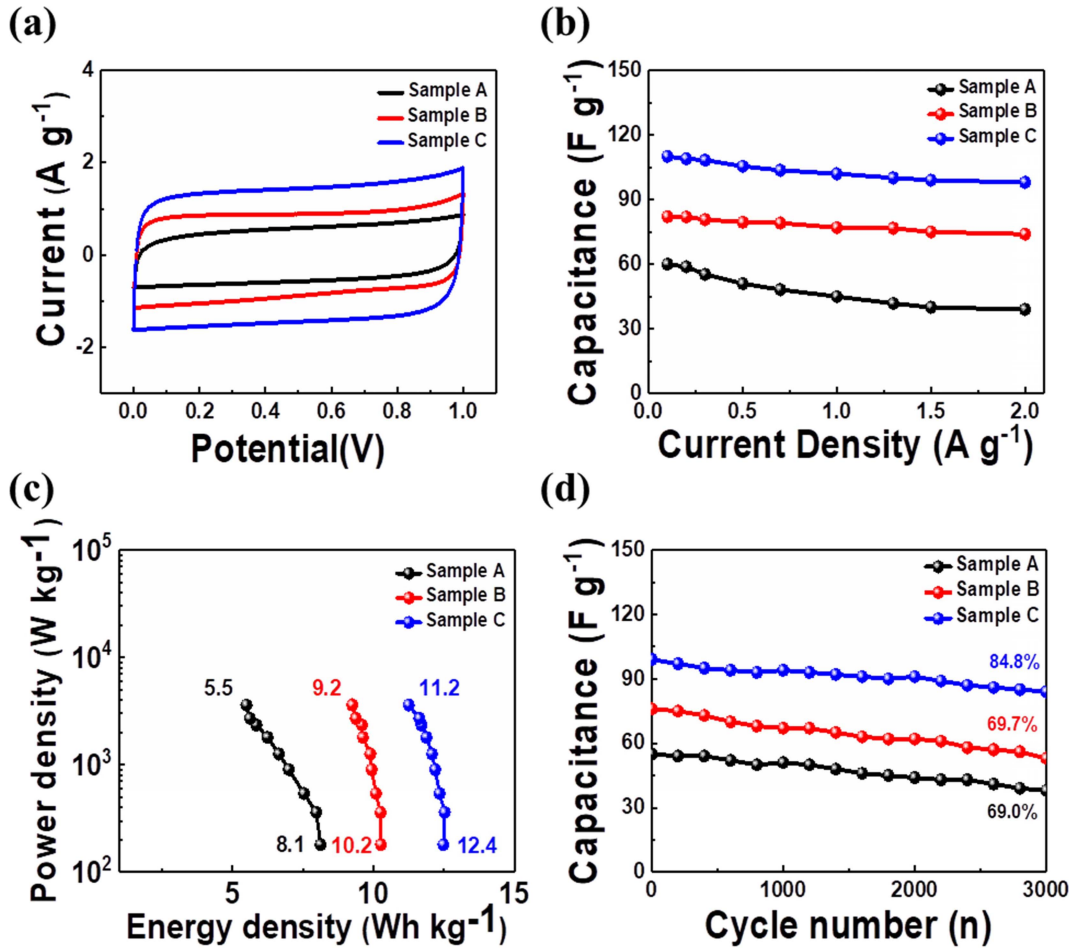

Fig. 6. (a) CV curves at scan rates of 10 mVs^{-1} in the potential range 0.0 to 1.0 V. (b) Specific capacitance at a current density range from 0.1 A g^{-1} to 2.0 A g^{-1}. (c) Ragone plots. (d) Cycling stability at a current density of 1.0 A g^{-1} up to 3,000 cycles.

된 메조 기공의 영향으로 판단된다. 이러한 질소 흡착/탈착 분석 결과는 앞서 언급한 주사 전자 현미경 및 투과 전자 현미경 분석의 결과와 일치하는 것을 알 수 있으며, 각각의 제조 과정에 따른 비표면적 및 기공 형태의 차이를 보여준다. 이러한 탄소나노섬유의 높은 비표면적과 높은 메조 기공의 분포는 이온 흡착 면적 및 빠른 이온 확산을 증가시켜 전기 이중층 커패시터의 용량 및 안정성을 향상시킬 수 있다.[13)]

Fig. 6(a)-(d)는 sample A, sample B 및 sample C의 커패시터 전극으로서 전기화학적 특성 평가 결과를 나타낸다. Fig. 6(a)는 0.0-1.0 V의 전압범위에서 10 mV s^{-1}의 전류 속도로 측정한 순환 전압-전류 곡선이다. 모든 샘플의 순환 전압-전류 곡선은 전기 이중층을 의미하는 직사각형 형태로 나타났으며, 이는 전하의 물리적 흡/탈착에 의해 에너지를 저장하는 전형적인 전기 이중층 커패시터의 형태이다.[14)] 또한 sample C의 순환 전압-전류 곡선은 sample A 및 sample B와 비교하여 가장 큰 전압-전류 곡선 면적을 나타낸다. 이는 sample C의 높은 비표면적으로 인하여 전하의 물리적 흡/탈착이 가능한 면적이 증가함에 따라 순환 전압-전류 곡선의 면적이 증가하는 것이다. Fig. 6(b)는 0.1-2.0 A g^{-1}의 전류밀도에서 계산된 sample A, sample B 및 sample C의 비용량을 나타낸다. 모든 샘플의 비용량은 아래 식과 같이 계산되었다.

$$C_{sp} = \frac{4I}{m\, dV\, dt^{-1}}$$

위 식에서 C_{sp}는 샘플의 비용량, I는 인가 전류 (A), m은 전극 활물질의 총 무게(g), dV dt^{-1}는 주사 속도를 나타낸다. sample A, sample B 및 sample C의 비용량은 0.1 A g^{-1}의 전류밀도에서 각각 60.0 F g^{-1}, 82.1 F g^{-1} 및 110.1 F g^{-1}를 나타냈다. 또한, 모든 전류밀도에서 sample C는 샘플들 중에서 가장 높은 비용량을 나타내는데 이는 증가된 비표면적으로 인해 향상된 전기화학적 특성을 나타낸다. 또한, 일반적으로 전류밀도가 증가함에 따라 높은 전류밀도로 인한 전극과 전해질 사이의

전해질 내의 이온확산 시간 부족으로 인해 비용량은 감소하게 된다.[15] 하지만, sample C의 경우 2.0 A g^{-1}의 높은 전류밀도에서도 95 F g^{-1}의 높은 비용량을 나타내며, 0.1 A g^{-1} 전류밀도 대비 89.0 %의 우수한 용량 유지율을 나타낸다. 이는 높은 비표면적으로 인한 비용량 증가와 생성된 메조 기공의 영향으로 인한 이온의 빠른 확산속도가 유지율을 증가시켰기 때문이다.[16]

Fig. 6(c)는 에너지밀도(E, Wh kg^{-1})에 대한 파워밀도(P, W kg^{-1})를 비용량으로 계산하여 나타낸 도표이다. 에너지밀도 및 파워밀도 값은 정전류 충/방전 측정에 기초하여 다음 식들로부터 계산되었다.

$$E = \frac{C_{sp}V^2}{8}$$

$$P = \frac{E}{dt}$$

Sample A, sample B 및 sample C는 180 W kg^{-1}의 파워밀도에서 각각 8.1 W h kg^{-1}, 10.2 W h kg^{-1} 그리고 12.4 W h kg^{-1}의 에너지밀도를 나타냈으며, 3600 W kg^{-1}의 파워밀도에서는 각각 5.5 W h kg^{-1}, 9.2 W h kg^{-1} 그리고 11.2 W h kg^{-1}의 에너지밀도를 나타냈다.

Fig. 6(d)는 sample A, sample B 및 sample C의 1.0 A g^{-1}의 측정 전류밀도에서 3,000회의 충/방전 실험을 실시한 그래프를 나타낸다. 각각의 샘플은 초기 용량 55 F g^{-1}, 79 F g^{-1} 그리고 99 F g^{-1}의 비용량을 보이며, 3,000회 충/방전 실험 후에는 각각 38 F g^{-1}, 53 F g^{-1} 그리고 84 F g^{-1}의 비용량을 나타낸다. 특히 sample C 의 경우는 3,000회 충/방전 실험 후에도 84 F g^{-1}의 높은 비용량을 보이며, 이것은 초기 용량 대비 약 84.8 %의 높은 유지율을 나타낸다. 결과적으로, 이러한 향상된 비용량 및 안정성 특성은 제조된 탄소나노섬유의 높은 비표면적에 의한 전기화학 반응 영역을 증가시켰고, 높은 메조 기공 분율에 의해 전해질 내 이온의 확산거리 감소 및 확산속도를 증가시켜 효율적인 이온확산 반응이 가능했기 때문이다.[17]

4. 결 론

본 연구에서는 커패시터의 전극 재료에 응용하기 위하여 탄소나노섬유를 기공형성 고분자(PVP)와 금속산화물(ZnO)을 이용한 전기방사법 및 탄화과정을 통해 메조기공이 형성된 다공성 탄소나노섬유를 성공정으로 합성하였다. 특히, 탄소나노섬유의 기공을 형성하기 위해 용액 제조 과정에서 PVP 고분자와 산화 아연 나노입자를 첨가하였고, 증류수를 이용한 초음파 세척과 탄화 이후 염산 에칭을 이용하여 탄소나노섬유의 비표면적 향상 및 메조 기공을 형성하였다. 샘플들의 구조적 및 화학적 특성을 규명하였다. 가장 우수한 sample C의 경우 696 $m^2 g^{-1}$의 높은 비표면적, 6.28 nm의 평균 기공 크기 그리고 87.1 %의 높은 메조 기공 분율을 가진다. 이를 커패시터 전극으로 제작하여 실험한 결과, 0.1 A g^{-1}의 측정 전류밀도에서 110.1 F g^{-1}의 높은 비용량을 나타냈으며, 2.0 A g^{-1}의 빠른 충/방전 실험에서도 98.0 F g^{-1}의 높은 비용량 및 유지율을 보여주었다. 특히, 1.0 A g^{-1}의 측정 전류밀도에서 3,000회 충/방전 실험 후에도 84.0 F g^{-1}의 높은 비용량과 84.8 %의 높은 비용량 유지율을 보여줌으로써 우수한 전기화학적 특성을 나타냈다. 이러한 전기화학적 비용량 및 안정성의 향상은 높은 비표면적으로 인해 전극과 전해질 사이의 반응 영역을 증가시켜 높은 비용량을 나타냈고, 높은 메조 기공 분율로 인해 이온의 확산속도를 증가시켜 빠른 충/방전 실험과 안정성 평가에서 높은 특성 유지율을 나타냈다고 판단된다. 따라서 제조된 메조 다공성 탄소나노섬유는 고성능 전기 이중층 커패시터의 유망한 전극재료로 제안 할 수 있다.

Acknowlogement

This study was supported by the Research Program funded by the SeoulTech(Seoul National University of Science and Technology).

References

1. H. Ji, X. Zhao, Z. Qiao, J. Jung, Y. Zhu, Y. Lu, L. L. Zhang, A. H. MacDonald and R. S. Ruoff, Nat. Nanotechnol., **9**, 618 (2014).
2. Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. Cai, P. J. Ferreira, A. Pirkle, R. M. Wallace, K. A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E. A. Stach and R. S. Ruoff1, Science, **332**, 1537 (2011).
3. L. Wei and G. Yushin, Nano Energy, **1**, 552 (2012).
4. H.-J. Ahn, J. I. Sohn, Y.-S. Kim, H-S. Shim, W. B. Kim and T.-Y. Seong, Electrochem. Commun., **8**, 513 (2006).
5. Y.-J. Lee, G.-H. An and H.-J. Ahn, Korean J. Mater. Res., **24**, 37 (2014).
6. Y.-G. Lee, G.-H. An and H.-J. Ahn, Korean J. Mater. Res., **28**, 640 (2018).
7. D.-Y. Sin, G.-H. An and H.-J. Ahn, Korean J. Mater. Res., **25**, 0 (2015).
8. J. Duay, S. A. Sherrill, Z. Gui, E. Gillette and S. B. Lee, ACS Nano, **7**, 1200 (2013).
9. Y.-G. Lee, G-H. An and H.-J. Ahn, Korean J. Mater. Res., **27**, 192 (2017).
10. G.-H. An and H.-J. Ahn, Carbon, **65**, 87 (2013).
11. G.-H. An, B-R. Koo and H.-J. Ahn, Phys. Chem. Chem. Phys., **18**, 6587 (2016).

12. D.-Y. Lee, G.-H. An and H.-J. Ahn, Korean J. Mater. Res., **27**, 617 (2017).
13. M. J. B. Martinez, J. A. M. Agullo, D. L. Castello, E. Morallon, D. C. Amoros and A. L. Solano, Carbon, **43**, 2677 (2005).
14. D.-Y. Sin, I.-K. Park and H.-J. Ahn, RSC Adv., **6**, 58823 (2016).
15. Q. Li, F. Liu, L. Zhang, B. J. Nelsonb, S. Zhang, C. Ma, X. Tao, J. Cheng and X. Zhang, J. Power Sources, **207**, 199 (2012).
16. B.-H. Kim and K. S. Yang, J. Electroanal. Chem., **714**, 92 (2014).
17. G.-H. An and H.-J. Ahn, ECS Solid State Lett., **2**, M33 (2013).