

전자선 조사로 표면 구조가 제어된 활성탄소섬유의 전기화학적 특성 향상

조한주 · 정민정 · 이영석[†]

충남대학교 응용화학공학과

(2016년 11월 9일 접수, 2016년 12월 21일 수정, 2017년 1월 4일 채택)

Enhancement of Electrochemical Properties of Activated Carbon Fibers with Controlled Surface Structure by Electron Beam Irradiation

Hanjoo Jo, Min-Jung Jung, and Young-Seak Lee[†]

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

(Received November 9, 2016; Revised December 21, 2016; Accepted January 4, 2017)

초록: 본 연구에서는 활성탄소섬유를 제조한 뒤 전자선 조사를 실시하였으며, 다양한 흡수선량에 따른 활성탄소섬유 표면의 물리화학적 특성 변화가 전기화학적 특성에 미치는 영향을 알아보았다. 전자선 조사에 의하여 활성탄소섬유 표면의 구조적 결함은 감소하고 C-C (sp^2) 결합은 증가하였다. 또한 전자선 조사된 활성탄소섬유가 미처리된 활성탄소섬유보다 비표면적 및 기공부피가 훨씬 더 컸다. 이러한 표면 구조 변화는 전자선 조사에 따른 활성탄소섬유 표면에서의 결합 형성 및 탄소원자의 재 혼성화에 의한 것으로 여겨진다. 200 kGy로 조사된 활성탄소섬유의 비정전용량은 미처리된 활성탄소섬유보다 39% 향상되었다. 전자선 조사 활성탄소섬유의 이러한 전기화학적 특성의 향상은 활성탄소섬유 표면의 비표면적 및 기공 부피 증가에 기인되었다.

Abstract: In this study, activated carbon fibers (ACFs) were prepared and then irradiated by electron beam (e-beam) to investigate effects of physicochemical properties of ACF surface on the electrochemical properties of ACFs according to various irradiation doses. Defects of the ACF surface were decreased and C-C (sp^2) bonds onto that were increased via the e-beam irradiation. The specific surface area and pore volume of the e-beam irradiated ACFs were also much higher than those of the untreated ACFs. These changes of the surface structure on ACFs were caused by formation of defects and rehybridization of carbon atoms by e-beam irradiation. The specific capacitance of the ACFs irradiated with 200 kGy increased by 39% compared with the untreated ACFs. These enhancements of the electrochemical properties in e-beam irradiated ACFs were attributed to the increase in the specific surface area and pore volume.

Keywords: activated carbon fibers, electron beam, surface structure, electrochemical properties.

서 론

전기이중층 커패시터(electric double layer capacitor, EDLC)는 높은 출력 특성과 함께 빠른 충방전 속도, 무한에 가까운 사이클 특성을 지니는 고 전력 에너지 저장장치로서 순간적으로 고출력을 필요로 하는 메모리백업 시스템, 하이브리드 전기자동차 및 휴대용 전자 기기의 전원으로 이용된다.^{1,4} 그러나 EDLC는 높은 출력 밀도에 비해 상대적으로 낮은 에너지 밀도를 지니 단독 사용이 어려우며 주로 2차 전지와 하이브리드 형태를 이루어 사용되고 있다.⁵ 따라서 EDLC의 적용

분야가 확대되기 위해서는 비정전용량과 같은 전기화학적 특성이 개선되어야 한다.

EDLC는 전극과 전해질의 계면에 형성되는 전기이중층에서 이온들이 흡/탈착되는 원리를 이용하여 에너지를 저장/방출하므로, 전극활물질의 표면 및 기공 특성은 전기화학적 특성과 직결된다.⁶ 다공성 탄소재료는 높은 비표면적 및 다공성을 지니며 전기전도성, 기계적 강도 및 전기화학적 안정성이 우수하여 EDLC의 전극활물질로 널리 사용되고 있다.^{1,4,6,7} 이러한 다공성 탄소재료에는 활성탄소, 활성탄소섬유, 카본에어로겔 및 그래핀 등이 있다.^{1,4,6,7} 그 중 활성탄소섬유는 가볍고 유연하며, 탄소섬유로부터 제조 시 좁은 기공분포를 보이는 미세공 형성에 유리하여 넓은 비표면적을 얻을 수 있고, 1차원 구조에 의해 전기전도성이 우수하여 EDLC용 전극활물질로 각광받고 있다.⁴

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: youngslee@cnu.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

그러나 다공성 탄소재료를 그대로 이용하는 것만으로는 전기화학적 특성 향상에 한계가 있다. 따라서 산/염기 처리, 금속 산화물 코팅 및 플라즈마 처리 등 다양한 표면처리를 다공성 탄소재료에 적용하여 전기화학적 특성 개선 및 응용 분야를 확대하고자 하는 연구가 활발히 이루어지고 있다.⁸⁻¹¹

한편, 전자선 조사는 전자선 가속기를 통해 광속에 가깝게 가속된 전자를 이용하여 다양한 물질을 처리하는 기술로서 고분자의 합성 및 개질, 반도체 공정의 리소그래피 및 식품 과학 분야 등 다양한 분야에 이용되고 있다.¹²⁻¹⁵ 전자선 조사를 이용하여 유기물을 처리하는 경우, 유기물의 탄소 사슬 내 자유 라디칼 생성에 의하여 가교, 사슬 절단, 산화 및 C=C 결합 형성과 같은 다양한 반응이 유도된다.^{13,16-18} 이에 따라 고분자 재료 분야에서는 이를 이용한 연구 및 활용이 광범위하게 이루어지고 있는 반면,^{13,19} 탄소재료의 경우 전자선을 활용한 연구가 미흡한 편이다. 그러나 유기물의 전자선 조사로부터 발생하는 다수의 화학 반응이 탄소 사슬 절단에 의한 라디칼 생성으로부터 시작된다는 것을 고려할 때, 탄소재료 역시 전자선 조사에 의해 다양한 효과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 더욱이, 전자선 조사는 에너지 효율이 높고, 반응속도가 빠르며, 촉매 없이 상온에서도 반응을 일으킬 수 있는 유용한 기술이다.^{20,21} 따라서 전자선 조사를 이용하여 손쉽게 다공성 탄소 표면의 물리화학적 특성을 변화시키고, 이를 통해 다공성 탄소의 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단하였다.

본 연구에서는 polyacrylonitrile(PAN)계 활성탄소섬유를 제조한 뒤 전자선을 조사하고, 전자선 흡수선량에 따른 활성탄소섬유의 표면의 물리화학적 특성 변화가 전기화학적 특성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

실 험

실험 재료. 본 실험에서는 활성탄소섬유의 전구체로 안정화 PAN 섬유(코오롱인더스트리㈜)를 사용하였다. 또한 활성탄소섬유 제조를 위한 활성화제로 수산화 칼륨(potassium hydroxide, KOH, 95.0%, Samchun, Korea)을 사용하였다.

활성탄소섬유 제조. 활성탄소섬유를 제조하기 위하여 안정화 PAN 섬유를 탄화한 후 활성화하였다. 먼저, 안정화 PAN 섬유를 5 K/min으로 1273 K까지 승온시킨 후 1시간 동안 유지하여 탄소섬유를 제조하였다. 제조된 탄소섬유 1 g을 4 M KOH 용액 10 mL에 침적시켰다. 그 후 이를 3.5 K/min으로 1023 K까지 승온하고 3시간 동안 유지하여 활성화하였다. 탄화 및 활성화 시 불활성 분위기를 조성하기 위하여 100 cc/min의 유량으로 질소를 공급하였다. 또한 활성화된 샘플을 증류수로 반복 세척하여 남아있는 KOH를 제거한 후 393 K에서 12시간 동안 건조하여 활성탄소섬유를 제조하였다.

활성탄소섬유의 전자선 조사. 제조된 활성탄소섬유에 전자

선을 조사하기 위하여 활성탄소섬유를 0.5 cm 길이로 자른 후 전자선 가속기(1.14 MeV, 15.7 mA)를 이용하여 상온의 공기 중에서 선량률 50 kGy scan⁻¹으로 100, 200 및 400 kGy의 전자선을 조사하였다. 샘플명은 미처리된 활성탄소섬유는 ACF-R, 전자선이 조사된 활성탄소섬유는 전자선 흡수선량에 따라 각각 ACF-E100, ACF-E200 및 ACF-E400로 명명하였다.

활성탄소섬유의 물리화학적 특성 분석. 전자선 조사에 따른 활성탄소섬유 표면의 구조적 결함을 조사하기 위하여 라만 분광기(NRS-5100, Jasco international Co., Ltd., Japan)를 이용하였다. 이 때 사용된 레이저의 광원은 532 nm의 파장을 갖는다. 또한 활성탄소섬유 표면의 화학적 특성 변화를 확인하기 위하여 X선 광전자 분광기(X-ray photo electron spectroscopy, XPS, VG Multilab 2000, Thermo VG Scientific, UK)를 이용하였으며, Al K_α선을 광원으로 사용하였다. 활성탄소섬유의 기공 구조 변화는 ASAP 2020(Micromeritics Ins. Corp., US)을 이용하여 77 K에서 질소기체의 흡/탈착을 통하여 분석하였다. 모든 샘플은 423 K에서 6시간 동안 전처리를 실시하였으며 비표면적과 기공분포도는 각각 brunauer-emmett-teller(BET) 및 density functional theory(DFT) 방법을 이용하여 계산하였다.

활성탄소섬유의 전기화학적 특성 분석. 제조된 활성탄소섬유를 전극활물질로서 사용하였으며, carbon black(CB, Super P, Timcal Ltd., Switzerland), poly(vinylidene fluoride)(PVDF, Aldrich, USA) 및 N-Methyl-2-pyrrolidone(NMP, Aldrich, USA)을 각각 도전재, 바인더, 분산매로서 이용하였다. 먼저, NMP에 활성탄소섬유, CB, PVDF를 8:1:1의 무게비로 넣은 후 6시간 동안 교반하였다. 이렇게 제조된 슬러리를 바 코팅법으로 티타늄 판에 약 100 μm 두께로 코팅하고 오븐에서 393 K로 12시간 동안 건조하였다. 그 후 핫 프레스를 이용하여 423 K에서 20 MPa의 압력으로 압착하여 전극을 제조하였다. 제조된 전극의 전기화학적 특성을 확인하고자 computer-controlled potentiostat/galvanostat(Ivium Technologies, Netherlands)을 이용하여 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 실시하였다. 이를 위하여 3전극 셀을 이용하였으며 작업 전극, 기준 전극 및 상대 전극으로서 각각 제조된 활성탄소섬유 전극, Ag | AgCl 전극 및 Pt 전극을 이용하였다. 전해질로는 1 M H₂SO₄ 수용액을 이용하였으며 0-1 V의 범위에서 각각 5 및 50 mV/s의 주사속도로 분석을 실시하였다.

결과 및 토론

전자선 조사에 따른 활성탄소섬유 표면의 구조적 결함. 제조된 샘플의 라만 스펙트럼을 Figure 1에 나타내었다. 1350-1360 cm⁻¹ 부근의 D 피크는 sp³ 탄소, 동공(vacancy) 및 침입형 결함(interstitial defect)과 같은 탄소재료의 무정형 상태 및 구조적 결함과 관련이 있다.²² 또한 1580-1590 cm⁻¹ 부근의 G

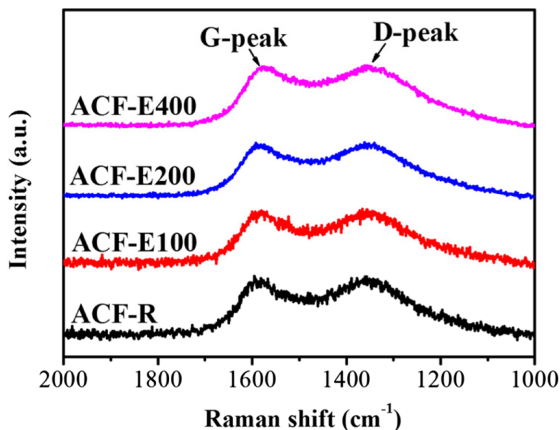


Figure 1. Raman spectra of the untreated and e-beam irradiated activated carbon fibers.

Table 1. I_D/I_G Ratio of the Untreated and E-beam Irradiated Activated Carbon Fibers

Sample	ACF-R	ACF-E100	ACF-E200	ACF-E400
I_D/I_G	1.17	1.11	1.09	1.14

피크는 sp^2 탄소로 이루어진 흑연 결정 구조와 관련이 있다.²³ 모든 샘플에서 라만 스펙트럼이 거의 유사하게 나타났는데, 이로 보아 샘플들이 서로 비슷한 탄소 구조를 가지는 것으로 판단된다. 또한 이러한 라만 스펙트럼은 일반적인 무정형 다공성 탄소의 라만 스펙트럼과도 유사한 형태를 나타내었다.²⁴

전자선 흡수선량에 따른 활성탄소섬유 표면의 구조적 결합 변화를 확인하고자, Gaussian function을 이용하여 라만 스펙트럼을 D 피크 및 G 피크로 분할하였으며 그 세기의 비(I_D/I_G)를 Table 1에 나타내었다.²⁵ ACF-R, ACF-E100, ACF-E200 및 ACF-E400의 I_D/I_G 는 각각 1.17, 1.11, 1.09 및 1.14로 나타났다. 일반적으로 I_D/I_G 값이 감소할수록 탄소재료의 구조적 결합이 감소하는 것으로 알려져 있다.²⁶ 즉, ACF-E200까지는 전자선 흡수선량이 증가함에 따라 활성탄소섬유 표면의 결합이 감소하나 ACF-E400의 경우에는 오히려 결합이 증가함을 알 수 있다. 활성탄소섬유에 전자선을 조사하는 경우, 전자는 표면의 탄소원자와 충돌하여 공공 및 침입형 결합을 형성시킴과 동시에 활성탄소섬유 표면을 열적 비평형 상태에 놓이게 하여 자가 재조직화 구조의 형성 조건을 충족시키게 된다.^{27,28} 이에 따라 sp^3 탄소가 sp^2 탄소로 재혼성화되어 탄소재료의 결합이 감소할 수 있다.²⁸ 그러나 과량의 전자선이 조사되는 경우, sp^2 탄소로의 재혼성화보다 결합 형성이 더욱 우세하게 일어나는 것으로 여겨진다. 따라서 활성탄소섬유 표면의 결합은 전자선 흡수선량에 따라 변화될 수 있는 것으로 여겨진다.²⁹

전자선 조사에 따른 활성탄소섬유 표면의 화학적 특성. 전자선 조사가 활성탄소섬유의 표면 화학 조성에 미치는 영향

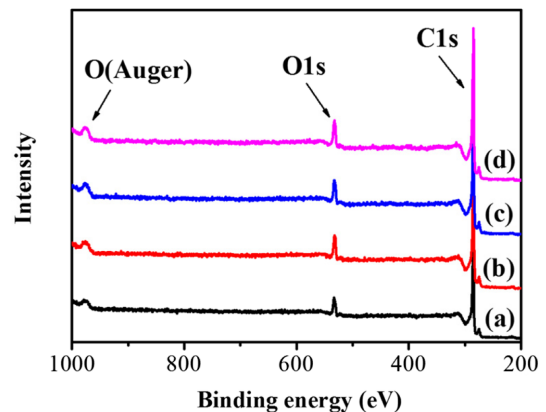


Figure 2. XPS wide scan spectra of (a) ACF-R; (b) ACF-E100; (c) ACF-E200; (d) ACF-E400.

Table 2. XPS Surface Elemental Analysis Parameters of the Untreated and E-beam Irradiated Activated Carbon Fibers

Sample	Elemental content (at%)	
	C1s	O1s
ACF-R	91.78	8.22
ACF-E100	91.70	8.30
ACF-E200	91.55	8.45
ACF-E400	91.44	8.56

을 확인하고자 XPS 분석을 실시하였으며 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 284.5 및 532 eV 부근에서 각각 C1s 피크 및 O1s 피크가 확인되었다. 970-1000 eV 부근의 피크는 oxygen Auger 피크를 나타낸다.³⁰ 활성탄소섬유 표면에서의 원소 조성을 Table 2에 정리하여 나타내었다. 전자선 흡수선량이 증가함에 따라 활성탄소섬유의 탄소 함량은 91.78 at%에서 91.44 at%로 미미하게 감소하였고 산소 함량은 8.22 at%에서 8.56 at%까지 증가하였다. 즉, 전자선 흡수선량이 증가함에 따라 산소 관능기가 표면에 소폭 도입되었음을 알 수 있는데, 이는 공기 중에서의 전자선 조사에 의해 활성탄소섬유 표면에서 산화 반응이 일어났기 때문으로 여겨진다.³¹

전자선 흡수선량에 따른 활성탄소섬유 표면의 화학결합 변화를 확인하기 위하여 C1s 피크를 각각의 결합구조를 의미하는 세부 피크로 분할하였다. 피크 분할은 다음의 pseudo-Voigt 식 (1)에 의해 구해졌다.³²

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

$F(E)$ 는 에너지 E 에서의 강도(intensity), H 는 피크의 높이

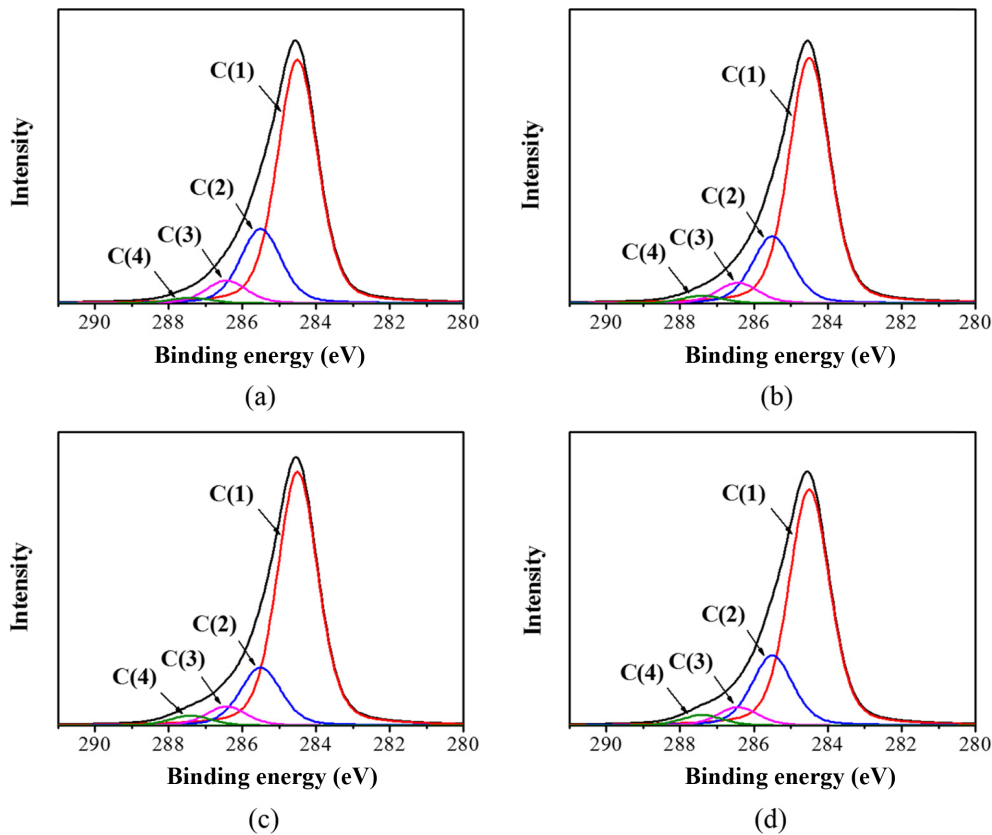


Figure 3. Deconvolution of the core level C1s spectra of (a) ACF-R; (b) ACF-E100; (c) ACF-E200; (d) ACF-E400.

Table 3. C1s Peak Parameters of the Untreated and E-beam Irradiated Activated Carbon Fibers

Component		Peak position (eV)	Concentration (%)			
			ACF-R	ACF-E100	ACF-E200	ACF-E400
C(1)	C-C (sp^2)	284.5	70.3	72.1	74.5	70.5
C(2)	C-C (sp^3)	285.5	21.5	19.6	17.1	21.0
C(3)	C-O	286.4	6.6	6.1	5.5	5.4
C(4)	C=O	287.4	1.6	2.2	2.9	3.1

(height), E_0 는 피크의 중심값(center), R_{FWHM} 은 피크의 반폭값(full width at half-maximum), S 는 symmetry와 Gaussian-Lorentzian mixing ratio와 관련된 형상 함수(shape function)를 의미한다.³² C1s 피크의 분할 결과를 Figure 3에 나타내었으며 그에 따른 결합의 종류, 피크 위치 및 함량을 Table 3에 정리하여 나타내었다. C1s 피크는 284.5, 285.5, 286.4 및 287.4 eV의 결합 에너지에서 C(1), C(2), C(3) 및 C(4)의 피크로 분할되었으며, 이는 각각 C-C (sp^2), C-C (sp^3), C-O 및 C=O 결합을 의미한다.³³ 전자선 흡수선량이 증가함에 따라 C=O 결합은 1.6%에서 3.1%로 약간 증가하였다. 이는 Table 2에 정리된 활성탄소섬유 표면의 산소 함량 증가와 일치한

다. 본 연구에서는 ACF-E400을 제외하고는 전자선 흡수선량이 증가함에 따라 C-C (sp^2) 결합이 증가하고 C-C (sp^3) 결합이 감소하였다. 반면, 400 kGy의 전자선을 조사 시에는 오히려 C-C (sp^2) 결합이 감소하고 C-C (sp^3) 결합이 증가하였다. 이는 Table 1에 나타난 I_D/I_G 변화와 마찬가지로 200 kGy 이하의 전자선이 조사된 경우에는 sp^3 탄소의 재혼성화를 통해 C-C (sp^2) 결합이 증가하나, 400 kGy의 전자선이 조사된 경우에는 결합 형성이 재 혼성화보다 우세하여 C-C (sp^3) 결합이 증가하고 C-C (sp^2) 결합은 오히려 감소하는 것으로 여겨진다.

전자선 조사에 따른 활성탄소섬유의 기공 특성. 전자선 조

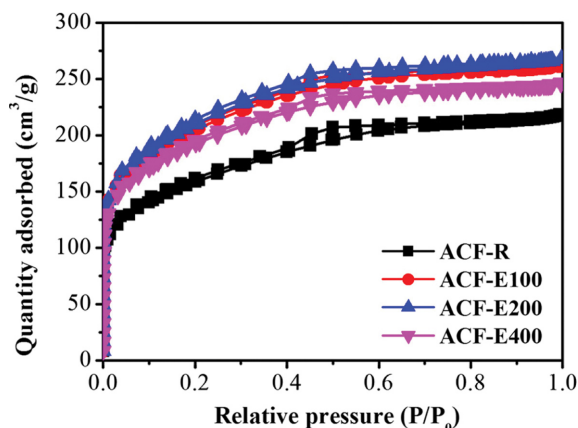


Figure 4. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of the untreated and e-beam irradiated activated carbon fibers.

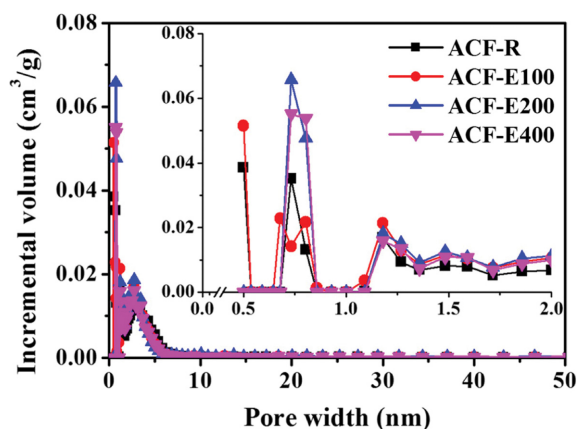


Figure 5. DFT pore size distributions of the untreated and e-beam irradiated activated carbon fibers.

사에 따른 활성탄소섬유의 기공 특성 변화를 알아보고자, 77 K에서 질소가스 흡/탈착 분석을 실시하였으며 이를 통하여 얻어진 흡/탈착 등온선을 Figure 4에 나타내었다. 다공성 탄소 재료는 미세공이 우세하게 발달한 경우에는 미세공 흡착에 의해 낮은 압력에서 대부분의 기체 흡착이 일어나며 더 높은 압력에서는 거의 흡착을 하지 못한다.¹ 그러나 중간세공이 발달한 경우에는 중간세공이 채워질 때까지 더 높은 압력에서도 기체의 흡착이 일어나는 것으로 알려져 있다.⁷ 본 연구에서 제조된 샘플의 흡/탈착 등온선에서는 상대압력(P/P_0) 0.1 미만에서 질소 흡착량이 크게 증가하여 미세공이 발달하였음을 알 수 있다. 또한 상대압력 0.1 이상에서도 상당량의 질소를 흡착하였으며, 흡착과 탈착 등온선이 다르게 나타나는 이력 현상(hysteresis)이 나타나는 것으로 보아 중간세공도 발달하였음을 알 수 있다.⁷ 한편, 활성탄소섬유의 기공 구조 변화를 보다 상세히 알아보기 위하여 기공분포도를 Figure 5에 나타내었다. 미처리 및 전자선 조사된 활성탄소섬유 모두, 0-

Table 4. Textural Properties of the Untreated and E-beam Irradiated Activated Carbon Fibers

Sample	S_{BET}^a (m ² /g)	V_{total}^b (cm ³ /g)	V_{micro}^c (cm ³ /g)	V_{meso}^d (cm ³ /g)
ACF-R	554	0.34	0.15	0.14
ACF-E100	718	0.40	0.21	0.14
ACF-E200	734	0.41	0.21	0.15
ACF-E400	674	0.38	0.20	0.13

^aBET surface area. ^bTotal pore volume from adsorption isotherms at a relative pressure P/P_0 of 0.99. ^cDFT micropore volume (pore size < 2 nm). ^dDFT mesopore volume (2 nm < pore size < 50 nm).

6 nm 사이의 미세공 및 중간세공을 가짐을 확인하였다. 또한 전자선 조사로 0.5-1 nm 사이의 미세공 부피가 주로 증가함을 확인할 수 있었다.

Table 4에 미처리 및 전자선 조사된 활성탄소섬유의 기공 특성을 정리하여 나타내었다. 미처리된 활성탄소섬유와 비교하였을 때 전자선 조사된 활성탄소섬유의 비표면적 및 총 기공부피는 모두 증가하는 것을 확인하였고, 미세공 부피의 증가에 따라 비표면적도 증가함을 알 수 있었다. ACF-E200는 비표면적, 총 기공부피, 미세공 부피 및 중간세공 부피가 각각 734 m²/g, 0.41, 0.21 및 0.15 cc/g으로 본 연구 조건에서 가장 높은 값을 나타내었다. 그러나 최대 전자선 흡수선량으로 처리된 ACF-E400의 경우 비표면적, 총 기공부피, 미세공 부피 및 중간세공 부피가 ACF-E200에 비해 모두 오히려 약간씩 감소하였다. 라만 및 XPS 분석 결과, 전자선 조사는 활성탄소섬유 표면에 결합을 형성시키고 탄소원자의 재혼성화를 일으키는 것으로 나타났다. 이러한 과정에서 활성탄소섬유의 표면이 분해되어 기공 구조가 발달하고 비표면적 및 총 기공부피가 증가하는 것으로 여겨진다. 그러나 과량의 전자선이 조사되는 경우 활성탄소섬유 표면이 과도하게 분해되면서 기공 구조가 붕괴되는 것으로 여겨진다.

전자선 조사에 따른 활성탄소섬유의 전기화학적 특성. EDLC용 전극의 다양한 전기화학적 특성 중 비정전용량은 가장 중요한 평가 항목으로 강조되고 있다. 따라서 본 연구에서는 0-1 V 사이의 전압 범위에서 5 및 50 mV/s의 주사속도로 CV를 실시하여 전자선 조사에 따른 활성탄소섬유의 전기화학적 특성을 확인하였고 이를 Figure 6에 나타내었다. 제조된 활성탄소섬유 전극은 두 개의 다른 주사속도에서 모두 다공성 탄소 전극이 보여주는 전형적인 CV 그래프를 보였다.¹ 또한 0.3-0.4 V 영역에서 산화/환원 피크가 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 피크는 Table 3에서 확인된 활성탄소섬유 표면의 C=O 결합과 같은 쿨롱 관능기에서의 pseudo-Faradaic reaction을 통해 나타나는 것으로 알려져 있다.³⁴

제조된 EDLC 전극의 비정전용량은 CV 측정으로 얻어진 그래프를 토대로 식 (2)에 의해 계산되었다.²

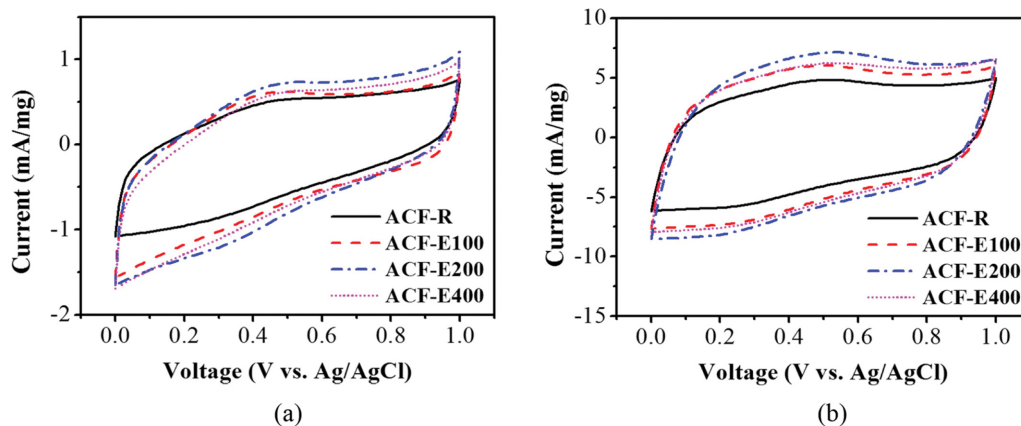


Figure 6. Cyclic voltammograms of the untreated and e-beam irradiated activated carbon fibers obtained at (a) 5 mV/s; (b) 50 mV/s.

Table 5. Specific Capacitance of the Untreated and E-beam Irradiated Activated Carbon Fibers

Sample	Specific capacitances (F/g)	
	5 mV/s	50 mV/s
ACF-R	183	147
ACF-E100	219	185
ACF-E200	254	206
ACF-E400	225	192

$$C = \frac{\int idV}{v\Delta Vm} \quad (2)$$

C 는 비정전용량(F/g), i 는 전류(A), v 는 주사 속도(V/s), ΔV 는 전압 범위(V) 그리고 m 은 사용된 활물질의 무게(g)를 나타낸다.

Table 5에 미처리 및 전자선 조사된 활성탄소섬유의 비정전용량을 정리하여 나타내었다. 앞서 언급하였듯이, EDLC 성능은 전극 표면에서의 전하 축적을 기반으로 하므로 높은 비표면적 및 기공부피를 갖는 것이 중요하다.⁴ 본 연구 조건에서는 ACF-R에서 가장 낮은 비정전용량을 나타내었으며 전자선 조사에 의해 비정전용량이 증가하였다. ACF-E200의 경우 ACF-R과 비교하여 39% 향상된 값인 254 F/g으로 가장 큰 비정전용량을 나타내었다. ACF-E400의 경우 ACF-E100보다 비표면적 및 기공부피가 작음에도 불구하고 그 비정전용량이 더 크게 나타났다. 이는 전자선 조사로 인하여 전기화학적 활성에 도움이 되는 C=O 결합이 표면에서 소폭 증가하였기 때문으로 여겨진다.^{8,34} 이러한 전기화학적 특성 향상은 활성탄소섬유 표면의 화학결합 변화 및 기공 구조의 발달과 같은 전자선 조사에 의한 활성탄소섬유의 표면 구조 제어에 기인하는 것으로 여겨진다. 즉, 전자선 조사는 활성탄소섬유의 전기화학적 특성을 향상시키기 위한 새로운 표면처리

방법 중 하나라고 할 수 있다.

결론

본 연구에서는 PAN계 활성탄소섬유를 제조한 뒤 흡수선량을 달리하여 전자선을 조사하였으며, 이에 따른 활성탄소섬유 표면의 물리화학적 특성 변화가 전기화학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 라만 및 XPS 분석 결과, 전자선 조사에 의하여 활성탄소섬유 표면의 구조적 결합은 감소하고 C-C (sp^2) 결합은 증가하는 것을 확인하였다. 활성탄소섬유의 기공 구조 변화를 분석한 결과, 전자선 조사는 주로 활성탄소섬유의 미세공을 발달시켜 비표면적 및 기공부피를 증가시키는 것을 확인하였다. 이러한 활성탄소섬유의 표면 구조 변화는 전자선 조사를 통한 결합 형성 및 탄소 원자의 재혼성화에 의한 것으로 여겨진다. 비정전용량 계산 결과, 5 mV/s의 주사속도에서 200 kGy의 전자선이 조사된 활성탄소섬유가 미처리된 활성탄소섬유보다 39% 향상된 값을 가짐을 확인하였다. 이러한 결과를 통하여 활성탄소섬유의 전자선 조사는 EDLC의 비정전용량을 효과적으로 향상시킬 수 있는 유용한 표면처리 기술로 사용될 수 있다고 여겨진다.

참고 문헌

1. M. He, K. Fic, E. Fra, P. Novák, and E. J. Berg, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 623 (2016).
2. X. Cui, R. Lv, R. U. R. Sagar, C. Liu, and Z. Zhang, *Electrochim. Acta*, **169**, 342 (2015).
3. J. Shen, C. Yang, X. Li, and G. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 8467 (2013).
4. D. Lee, J.-Y. Jung, M.-J. Jung, and Y.-S. Lee, *Chem. Eng. J.*, **263**, 62 (2015).
5. J. R. Miller and P. Simon, *Science*, **321**, 651 (2008).
6. C. Ma, L. Peng, Y. Feng, J. Shen, Z. Xiao, K. Cai, Y. Yu, Y. Min,

- and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **220**, 227 (2016).
7. C. Li, X. Yang, and G. Zhang, *Mater. Lett.*, **161**, 538 (2015).
8. D. Lee, J.-Y. Jung, M.-S. Park, and Y.-S. Lee, *Carbon Lett.*, **15**, 192 (2014).
9. K. S. Lee, M. Park, J. M. Ko, and J.-D. Kim, *Colloids Surf. A*, **506**, 664 (2016).
10. D. Tashima, K. Kurosawatsu, M. Uota, T. Karashima, Y.-M. Sung, M. Otsubo, and C. Honda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 8521 (2006).
11. F. Zhao, Q. Liu, J. Gu, W. Zhang, and D. Zhang, *J. Power Sources*, **273**, 945 (2015).
12. C. Coletta, Z. Cui, A. Dazzi, J.-M. Guigner, S. Néron, J.-L. Marignier, and S. Remita, *Radiat. Phys. Chem.*, **126**, 21 (2016).
13. S.-Y. Park, H. Son, D. Myung, M.-H. Kim, and Y.-S. Seo, *Polym. Korea*, **37**, 302 (2013).
14. A. Sundararaj, G. Chandrasekaran, H. A. Therese, A. Sonachalam, and K. Annamalai, *J. Magn. Magn. Mater.*, **378**, 112 (2015).
15. H.-M. Lung, Y.-C. Cheng, Y.-H. Chang, H.-W. Huang, B. B. Yang, and C.-Y. Wang, *Trends Food Sci. Tech.*, **44**, 66 (2015).
16. H.-J. Lee, K. Park, and B.-N. Kim, *Polym. Korea*, **39**, 559 (2015).
17. A. N. Geraldes, D. F. da Silva, E. S. Pino, J. C. M. da Silva, R. F. B. de Souza, P. Hammer, E. V. Spinacé, A. O. Neto, M. Linardi, and M. C. dos Santos, *Electrochim. Acta*, **111**, 455 (2013).
18. M. Slouf, H. Synkova, J. Baldrian, A. Marek, J. Kovarova, P. Schmidt, H. Dorschner, M. Stephan, and U. Gohs, *J. Biomed. Mater. Res. B*, **85**, 240 (2008).
19. M. Park, M. M. Rabbani, H. K. Shin, S.-J. Park, and H. Y. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **39**, 16 (2016).
20. M. Alfi, M. A. Barrufet, R. G. Moreira, P. F. da Silva, and O. C. Mullins, *Fuel*, **154**, 152 (2015).
21. M.-S. Park, M.-J. Jung, and Y.-S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **37**, 277 (2016).
22. F. Withers, M. Dubois, and A. K. Savchenko, *Phys. Rev. B*, **82**, 073403 (2010).
23. B. Xia, K. Chen, W. Luo, and G. Cheng, *Nano Res.*, **8**, 3472 (2015).
24. U. Byambasuren, Y. Jeon, D. Altansukh, Y. Ji, and Y.-G. Shul, *Carbon Lett.*, **17**, 53 (2016).
25. N. F. Thissen, R. Vervuurt, J. Mulders, J. Weber, W. Kessels, and A. Bol, *Appl. Phys. Lett.*, **107**, 213101 (2015).
26. J. Kastner, T. Pichler, H. Kuzmany, S. Curran, W. Blau, D. Weldon, M. Delamesiere, S. Draper, and H. Zandbergen, *Chem. Phys. Lett.*, **221**, 53 (1994).
27. J. Li and F. Banhart, *Nano Lett.*, **4**, 1143 (2004).
28. S. Gupta, R. Patel, N. Smith, R. Giedd, and D. Hui, *Diamond Relat. Mater.*, **16**, 236 (2007).
29. F. Banhart, *Rep. Prog. Phys.*, **62**, 1181 (1999).
30. R. V. Gelamo, R. Landers, F. P. M. Rouxinol, B. C. Trasferetti, M. A. Bica de Moraes, C. U. Davanzo, and S. F. Durrant, *Plasma Process. Polym.*, **4**, 482 (2007).
31. S.-H. Kim, Y.-J. Noh, S.-N. Kwon, B.-N. Kim, B.-C. Lee, S.-Y. Yang, C.-H. Jung, and S.-I. Na, *J. Ind. Eng. Chem.*, **26**, 210 (2015).
32. B. C. Bai, S. Cho, H.-R. Yu, K. B. Yi, K.-D. Kim, and Y.-S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 776 (2013).
33. S. Karthikeyan, K. Viswanathan, R. Boopathy, P. Maharaja, and G. Sekaran, *J. Ind. Eng. Chem.*, **21**, 942 (2015).
34. S. Roldán, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, and C. Blanco, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 17606 (2011).