한국수소 및 신에너지학회 논문집(2011. 8), 제22권 제4호
Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society(2011. 8), Vol. 22, No. 4, pp. 527~533

탄소나노섬유의 밀링에 따른 전기화학적 에너지 저장 특성

이혜민*, 전 현*, 최원경, 조태환*†**
*단국대학교 응용화학공학과, **단국대학교 공학부

Electrochemical Energy Storage of Milled Carbon Nanofiber

HYEMIN LEE*, HYEON JEON*, WEONKYUNG CHOI, TAEHWAN CHO*†**
**Applided chemistry engineering, Dpt, School of engineering, Dankook University, 29 Anseo-dong, Cheonan, Choongnam, 330-714, Korea*
***Grad. School of Applied Chemistry Engineering, Dankook Univ., 29 Anseo-dong, Cheonan, Choongnam, 330-714, Korea*

ABSTRACT

CNFs had been well addressed due to numerous promising applications in science and technology. Besides the same physicochemical properties of ordinary carbon materials such as active carbons and carbon black, they exhibit specific, e.g., tubular or fibrous structures, a large surface area, high electrical conductivity stability, as well as extremely high mechanical strengh and modulus, which make them a superior material for electrochemical capacitors. In this study, CNFs were pretreated by mechanical milling with different time in mortar and pestle. The milled CNFs were used as active material of electrode whose electrochemical property was tested to find physicochemical characterization variation. CNF electrode milled for 5 min has the highest electric capacitance. XPS spectrum were employed to explore changes in functional group induced from mechanical milling. Crystal size was calculated to analyze change of peak from different milling time by XRD. The CNF milled for 5 min has the largest crystal size and the highest electric capacitance.

KEY WORDS : Carbon nanofibers(탄소나노섬유), PVDF(폴리플루오르화비닐리덴), XRD(X선 회절분석기), Cyclic voltametry(순환전류측정법), TGA(열중량분석)

1. 서 론

최근 화석에너지의 고갈이 심각한 문제로 대두되고 있으며 사상 초유의 지속적인 고유가 시대를 맞이하여 석유 에너지의 효율적 사용과 대기오염 문제를 동시에 해결할 수 있는 초고용량 커패시터의 상용화는 에너지 산업의 일대 전환기를 가져올 것으로 기대되고 있다.

초고용량 커패시터의 일종인 EDLC의 전극 재료로 사용할 수 있는 탄소나노섬유는 수소저장매체, 각종 장치의 전자 방출원, FED의 emitter, 리튬 이온 2차 전지 및 커패시터의 전극, 가스 센서, 의·공학용 미세부품, 고기능 복합체 등에서 무한한 응용가능성을 보여주고 있다[1-4].

†Corresponding author : cwk5145@dankook.ac.kr
[접수일 : 2011.7.6 수정일 : 2011.8.10 게재확정일 : 2011.8.22]

탄소재료는 우수한 전기 전도성 및 열 전도성, 높은 순도와 내 부식성, 낮은 밀도와 열팽창 계수를 가지고 있기 때문에 전기화학 분야를 비롯한 다양한 분야에서 사용되고 있다. 또한 구조변화가 용이하고 가격이 저렴하다는 장점 때문에 전극재료로 이용하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다.

최근 사용되고 있는 탄소나노섬유 전극 제조 방법은 활성탄, 활성탄섬유 등 기존 탄소소재를 이용한 전극제조 방법, 또는 흑연을 사용하는 2차 전지 음극제조법 등이 사용되고 있으며[5,6] 기존 탄소재료 전극제조에 사용되는 물질들과 동일하거나 유사한 물질들이 첨가되고 있다. 그러나 탄소재료는 특유의 소수성에 의해 습윤 작용이 원활히 일어나지 않아 전극으로 활용하기 어렵다는 단점이 있다. 때문에 탄소나노섬유를 활물질로 사용하는 연구 및 탄소나노섬유 자체의 물성 개선을 통한 성능 향상과 표면 특성개선을 위한 노력이 필요하다.

탄소나노섬유의 대표적인 특성으로 저 밀도, 고강성, 고 탄성률 등을 들 수 있다. 최근 수년간에 걸쳐 탄소나노섬유의 역학적 특성 향상을 위한 노력이 이루어져왔는데, 현재 시중에 판매되고 있는 탄소나노섬유의 인장 강도는 약 5586MPa, 인장 탄성율은 약 490MPa이다. 이러한 탄소나노섬유의 탁월한 기계적 특성은 탄소나노섬유의 기본적인 구조에 기인한다. PAN계 탄소나노섬유는 리본상의 미세구조를 가지고 있기 때문에 높은 인장 강도를 보이며, 핏치계 탄소 섬유는 메인이 섬유 축 방향으로 배열되어 있어 매우 탁월한 열적, 전기적 특성을 보인다. 또한 탄소나노섬유는 선 팽창 계수에서 탁월한 물성을 보여준다. 탄소나노섬유의 선 팽창 계수는 일반적으로 $-1.2 \times 10^{-6}\ K^{-1}$로 음의 값을 보이며 온도 상승에 따라 수축한다. 섬유 직경 방향의 선 팽창 계수는 $5.5 \times 10^{-6}\ K^{-1}$로 보고되고 있다. 탄소나노섬유의 비열은 약 $0.7\ kJkg^{-1}$이며 이는 탄소나노섬유의 강도 및 탄성률 차이에 관계없이 일정하다. 탄소나노섬유의 열전도율을 직접 측정하는 경우는 극히 드물며 대부분 복합 재료의 열전도율을 측정한 값으로부터 추정한다. 탄소나노섬유의 전기 전도율은 일반적으로 결정성에 의존하기 때문에 결정성이 좋은 흑연화 섬유가 탄소나노섬유보다 높은 전기 전도율을 보이는데 흑연화 섬유의 경우 3.0×10^{-3} Ωm의 전기저항 값을 보인다[7]. 탄소나노섬유는 저밀도, 다공성의 섬유구조를 갖고 있기 때문에, 전기화학적인 흡착을 이용한 전기이중층 capacitor 분야에서 많은 연구자들에 의해 탄소나노섬유의 응용방법에 대한 연구가 이루어지고 있다[8-10].

본 연구에서는 막자와 사발을 이용하여 밀링한 탄소나노섬유를 전극용 활물질로 사용하였고, 분광학적, 결정학적, 전기화학적 평가를 통해 밀링 전후의 탄소나노섬유의 물리화학적 특성 변화와 에너지 저장 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

전극 활물질로 사용한 탄소나노섬유는 증기성장(vapor grown)시킨 카본나노텍(Cabonnanotec)사에서 구입하여 사용하였다. 마노사발과 마노막자를 사용하여 탄소나노섬유를 밀링하였으며 정해진 밀링 시간 동안 중지 없이 밀링을 지속하였다. 막자의 회전 방향도 변화 없이 일정한 방향으로 밀리을 진행하였다. 밀링 시간에 따른 탄소나노섬유의 외부 형태 변화를 관찰하기 위하여 고배율로 촬영한 주사전자현미경(FE-SEM) 사진을 분석하였다. 밀링에 의한 외부 에너지의 전달이 탄소나노섬유에 미치는 결정학적 구조의 변화를 조사하기 위해 X선 회절기(XRD)를 사용하였다. 회절선의 측정은 2 θ = 20°~80° 범위에서 실시하였고 관 전압은 40kV, 관 전류는 30mA로 설정 하였으며 Cu-Kα 선(λ=1.42 Å)을 사용하였다. 밀링시간에 따른 탄소나노섬유의 회절선 변화를 비교하였고 활물질 결정의 구조적 변화가 전극의 가역적인 전기화학적 에너지 저장 용량에 미치는 영향을 평가하였다.

밀링 시간에 따른 탄소나노섬유의 열분해 특성변화를 확인하기 위하여 열중량분석(TGA)을 실시하였다. $10℃min^{-1}$의 승온 속도로 50~1000℃까지 측정하였으며, 온도 증가에 따른 탄소나노섬유의 중량 변화를 관찰하기위하여 비활성 기체를 주입하지 않았다.

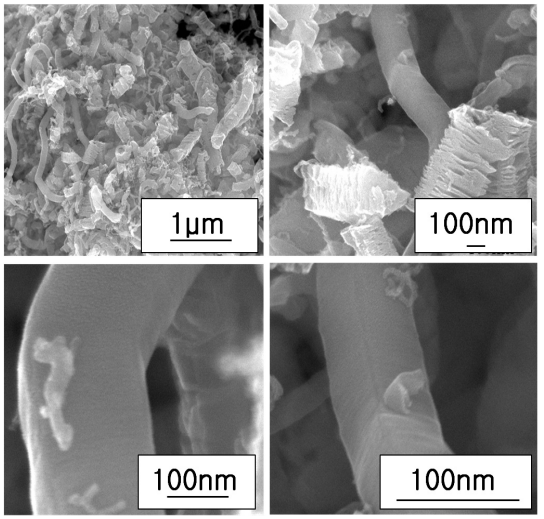

Fig. 1 SEM images of CNF

밀링 시간에 따른 탄소나노섬유의 입자 비표면적과 기공의 특성 변화를 조사석하기 위하여 비표면적 및 기공분석 장치를 사용하였다. 비표면적은 BET 곡선의 직선부분(P/P_0=0.2)으로부터 계산하였고 기공의 크기와 분포는 질소기체의 탈착선으로부터 BJH 법을 이용하여 계산하였다. 밀링한 탄소나노섬유의 표면 화학적 상태 변화는 XPS(측정조건)를 이용하여 분석하였다.

탄소나노섬유를 전극으로 제조하기 위해 결합제로 폴리비닐리덴 플로라이드(Polyvinylidene fluoride), 도전제로 Ketjenblack을 첨가하였다. 결합제, 활물질 그리고 도던제를 85 : 15 : 5 비율로 균일하게 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 집전체 니켈 망에 슬러리를 균일한 두께로 도포하였으며 120℃에서 1시간 건조시켜 슬러리 제조에 사용된 휘발성분을 제거하였다.

순환전류측정법(cyclic voltammetry)을 이용하여 -100mV~600mV 범위에서 각 전극을 측정한 전류-전위곡선의 변화를 비교하였다. 상대 전극으로 백금 망, 기준전극으로 Ag/AgCl(0.222V vs. SHE)를 사용하였으며 전해질은 1 M Na_2SO_4 용액을 사용하였다. 전류 주사 속도는 100mAs^{-1}로 설정하였으며 이를 통해 탄소나노섬유의 밀링시간에 변화에 따른 전극특성을 검토하였다.

Table 1 BET surface of CNF by different milling time

Milling time (min)	Surface area (m^2g^{-1})	Pore volume (ccg^{-1})	Pore size (nm)
0	146.25	0.224	10.340
1	136.11	0.220	8.598
5	162.12	0.297	9.862
15	142.24	0.265	9.508

3. 결과 및 고찰

밀링 시간에 따른 탄소나노섬유의 표면 및 구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 촬영한 여러 배율의 사진들을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 본 연구에서 사용된 탄소나노섬유의 지름은 150nm~200nm 정도이며 전반적으로 균일한 두께를 지니고 있으며 탄소나노섬유의 성장과정 중 형성되는 불균일한 형태의 섬유 구조를 포함하고 있다는 것이 확인되었다[11,12].

Table 1에 밀링하지 않은 탄소나노섬유의 기공크기, 기공부피, 비표면적과 밀링한 탄소나노섬유의 밀링 시간에 따른 기공크기, 기공부피, 비표면적의 변화를 나타내었다. Table 1을 통해 탄소나노섬유를 5 min 밀링 하였을 때 기공크기, 기공 부피, 비표면적 값이 밀링하지 않았을 때보다 증가하는 사실을 확인할 수 있었다. 밀링 과정에서 미분화된 시료들이 5 min 이상이 되면 재응집이 일어나기 때문에 비표면적이 증가하는 결과가 얻어진 것으로 사료된다. 활물질의 비표면적은 capacitor의 에너지 용량을 결정하는데 가장 중요한 요소의 하나이므로[13] 비표면적이 가장 크게 나타난 5 min 동안 밀링한 탄소나노섬유를 이용하여 제조한 전극의 축전용량이 가장 크게 나타날 것이라고 예상할 수 있다.

밀링 후 탄소나노섬유의 표면의 화학적 상태 변화를 확인하기 위해 탄소나노섬유 표면을 XPS로 분석한 결과를 Fig. 2와 Table 2에 나타내었다. 탄소나노섬유는 대부분 탄소-탄소 간 결합(Fig. 2(a))으로 이루어져 있는 것이 확인되었다. 미처리 탄소

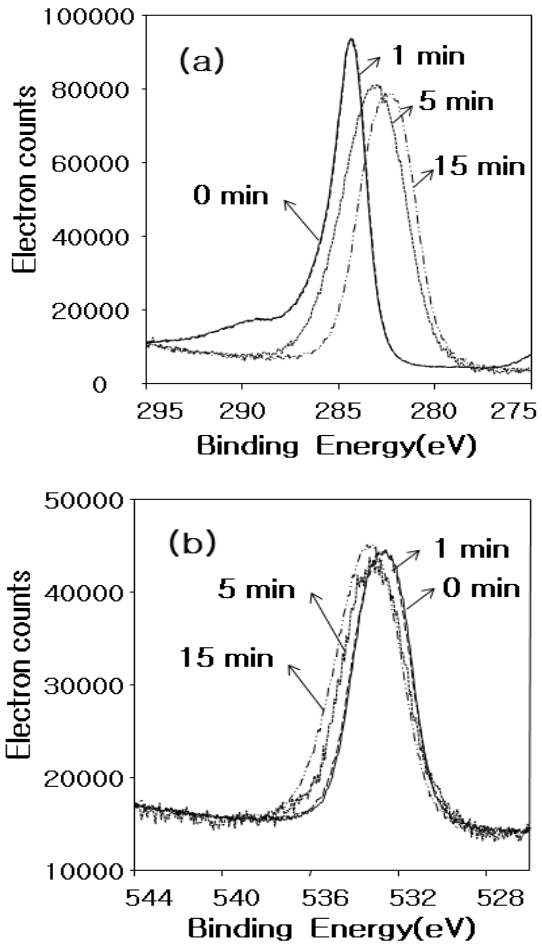

Fig. 2 The XPS core spectra of CNF by different milling time: (a) C1s, (b) O1s

나노섬유에는 290 eV 부근에 휘발성 불순물로 보이는 흔적이 나타나지만 밀링과정을 거치면서 모두 사라지는 것으로 확인되었다. 그러나 Fig. 2를 통해 표면에 산소와 탄소의 결합에너지(532.56 eV)가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 또한 밀링하지 않은 탄소나노섬유의 산소와 탄소의 결합에너지는 532.59 eV, 533,13 eV, 533.27 eV로 밀링하지 않은 탄소나노섬유보다 증가된 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 탄소나노섬유 표면의 산소 함량이 변화하였음을 확인할 수 있다. 특히 5 min 밀링한 탄소나노섬유는 밀링하지 않은 탄소나노섬유에 비해 O1s/C1s peak의 수치가 높아졌으며, 이는 5 min 동안 밀링 한 탄소나노섬유 표면의 산소함량 증가를 의미한다[14]. 이러한 결과는 대기 중에서 탄소나노섬유의 밀링을 통해 구조의 변화와 더불어 표면의 산소 함량의 증가 등 화학적 상태가 변하는 것을 설명하는 것이다.

XRD pattern을 통하여 얻은 탄소나노섬유의 2θ의 값을 Table 3에 나타내었다. 26°(=2θ) 부근의 뚜렷하고 높은 intensity의 peak와 43°(=2θ) 부근의 낮은 intensity의 peak는 전형적은 탄소나노섬유의 구조를 보여준다[15]. Table 3에서 볼 수 있듯이 밀링하지 않은 탄소나노섬유는 25.92°(2θ)에서 (002) 회절선을 보였으며 밀링 시간이 증가함에 따라 나타난 (002) 회절선이 26°(=2θ), 26.12°(2θ)로 오른쪽으로 이동한 것을 볼 수 있었다. 밀링시간을 달리한 각각 탄소나노섬유의 X선 회절기(XRD) 측정결과를 Scherer 식에 대입하여 결정의 크기(Lc)를 계산하여 Table 3에 나타내었다[16].

$$Lc = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

여기에서 Lc는 결정의 크기, K는 Sherrer 상수(=0.9), λ는 X선 파장(CuK α = 0.154), θ는 Bragg

Table 2 Binding energy (eV) and peak area of surface elements of CNF by different milling time

Milling time (min)	O1s		C1s		O1s/C1s (area ration)
	Binding energy (eV)	Area	Binding energy (eV)	Area	
0	532.59	96800	284.45	194362	0.498
1	533.27	39765	284.36	233796	0.170
5	532.56	29464	284.49	194295	0.152
15	533.13	84455	284.42	211289	0.340

Table 3 The variation of the 2θ value in CNF by different milling time

Milling time (min)	2θ	d	β	Lc
0	25.96	3.414	2.02	0.1014
1	26.00	3.424	2.10	0.1020
5	26.12	3.432	2.22	0.1133
15	25.94	3.437	2.08	0.0964

angle을 의미하며 β는 (002) 회절선에서 폭을 나타낸다. 결정의 크기가 크고 배열이 균일하며 안정할수록 X선 회절의 강도가 높게 나타나는 것으로 보고되고 있다[16].

탄소나노섬유의 밀링시간에 따른 전기화학적 축전용량 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 전위범위는 -100mV~600mV의 영역에서 주사속도 100mV로 주사하여 밀링 시간에 따른 축전용량 변화를 관찰하였다.

탄소나노섬유의 밀링 시간에 따른 결정자의 크기 및 전극의 축전용량 변화를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 이를 통해 탄소나노섬유의 밀링 시간이 1 min에서 5 min 으로 증가 할수록 전극의 축전용량도 증가하였으나 이후부터 15 min까지 밀링 한 탄소나노섬유 전극의 축전용량은 5 min 동안 밀링한

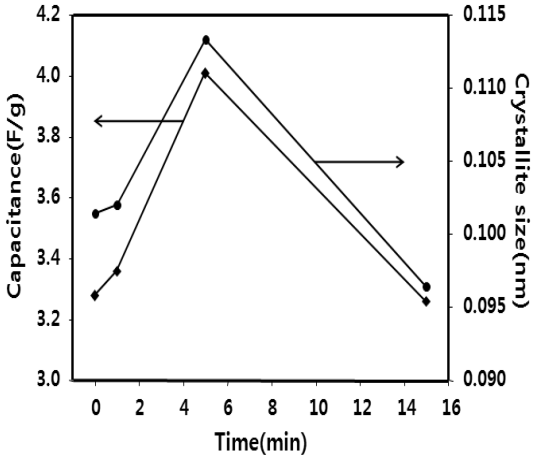

Fig. 4 Crystallite size change of CNF by different milling time and electric capacitances electrode prepared by the CNF

전극의 축전용량보다 낮게 측정되었다. 이 결과로부터 5 min 동안 밀링한 탄소나노섬유 전극이 가장 우수한 축전용량을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 밀링시간에 따라 결정자의 크기가 증가되거나 감소하는 것이 확인되었으며 더불어 축전용량 또한 결정자의 크기에 영향을 받는 것으로 확인되었다. 따라서 탄소나노섬유의 결정자 크기 변화는 전극의 축전용량 변화에 영향을 미친다는 것을 확인할 수

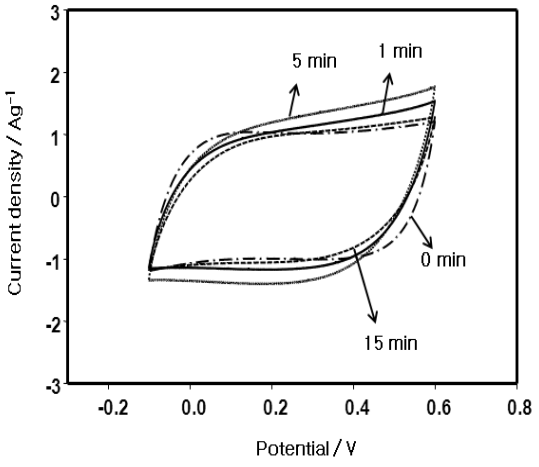

Fig. 3 Cyclic voltammograms changes of CNF electrode by different milling time

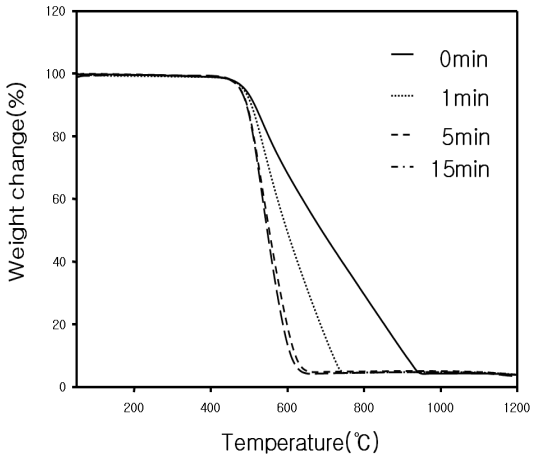

Fig. 5 TGA curves of CNF by different milling time at 50℃ ~1200℃ under air

있었다.

탄소나노섬유의 밀링시간에 따른 열분해 특성을 알아보기 위해 공기 중에서 열중량분석(TGA)을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 밀링하지 않은 탄소나노섬유는 550℃에서 열분해하기 시작하여 질량이 감소하였으며 900℃에서 열분해가 완료된다는 것을 확인할 수 있으며 1 min, 5 min 그리고 15 min으로 밀링 시간이 증가할수록 열분해 속도가 빨라진다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 밀링시간이 지속되는 동안 탄소나노섬유의 결합구조가 약해지기 때문에 산소와 결합이 쉬어지면서 산화되는 온도가 낮아졌기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

탄소나노섬유의 밀링에 따른 특성 변화와 전지화학적 에너지 저장성능을 조사하기 위해서 밀링시간에 따른 탄소나노섬유를 다양한 관점에서 분석하고 전극을 제조하여 평가하였다.

1) 탄소나노섬유는 meso pore가 존재하는 비교적 균일한 두께의 섬유 구조이며, 5 min 동안 밀링한 탄소나노섬유의 비표면적이 가장 크게 나타났다.
2) 전기이중층의 형성으로 인한 축전용량의 변화는 탄소나노섬유의 밀링시간에 따라 변하였으며 5 min 밀링하였을 때 가장 높은 축전용량이 나타났다. 탄소나노섬유의 밀링시간에 따른 결정의 크기 변화는 전극의 축전용량에 비례하는 것으로 조사되었다.
3) 밀링한 탄소나노섬유의 표면분석을 통해 밀링에 따른 화학적인 상태를 확인하였고 밀링이 진행됨에 따라 표면의 산소 함량이 증가하는 것을 확인하였다.
4) 5 min 동안 밀링한 탄소나노섬유 전극의 결정자 크기가 크고 높은 온도에서의 산화 안정선이 유지되면서 높은 축전용량을 나타내는 것이 확인되었다.

후 기

이 연구는 2009년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1) V. I. Merkulov, D. H. Lowndes, L. R. Baylor, S. Kang, “Field emission properties of different forms of carbon”, Solid State Electron, Vol. 45, 2001, pp. 949-956.
2) E. Poirier, R. Chahine and T. K. Bose, “Hydrogen adsorption in carbon nanostructures”, Int J. Hydrogen Energy, Vol. 26, 2001, pp. 831-835.
3) Y. Y. Fan, B. Liao, M. Liu, Y. L. Wei, M. Q. Lu, H. M. Cheng, “Hydrogen uptake in vapor-grown carbon nanofibers”, Carbon, Vol. 37, 1999, pp. 1649-1652.
4) R. Strobel, L, Jorissen, T. Schliermann, V. Trapp, W. Schutz, K. Bohmhammel, G. Wolf and J. Garche, “Hydrogen adsorption on carbon materials”, J Power Sources, Vol. 84, 1999.
5) S. -U. Kim, K. -H. Lee, “Carbon Nanofiber Composites for the Electrodes of Electrochemical Capacitors”, Chemical Physics letters, Vol. 400, No. 1-3, 2004.
6) 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.
7) 박수진, 탄소재료 원리와 응용, 2006, p. 54.
8) S. -H. Yoon, S. Lim, Y, Song, Y. Ota, W. Qiao, A. Tanak, I. Mochida, “KOH activation of carbon nanofibers”, Carbon, Vol. 42, 2004.
9) J. H. Park, O. O. Park, K. H. Shin, C. S. Jin and J. H. Kim, “An Electrochemical Capacitor Based on a Ni(OH)2/Activated Carbon Composite Electrode”, Journal of The Electrochemical and Solid-State letters, Vol. 5, No. 2, 2002.

10) 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.
11) 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.
12) C. Kim, S, -H. Park, W. -J. Lee, K. -S. Yang, “Characteristics of supercapacitor electrodes of PBI-based carbon nanofiber web prepared by electrospnnig”, Electrochemica Acta, Vol. 50, 2004.
13) 최원경, 조태환, “PVDF 접합제 농도 변화와 탄소나노섬유 전극의 전기화학적 특성”, 한국수소 및 신에너지학회, Vol. 18, No. 4, 2007, pp. 446-451.
14) W. K. Choi, D. H. Shin, Y. T. Lee, “Removal of Ammonia in Water Using Acid-impregnated Activated Carbon and Dynamic Membrane System”, J. Korean Ind. Eng. Chem, Vol. 17, No. 3, 2006, pp. 310-316.
15) K. Kinoshita, Carbon-electrochemical and physicochemical properties, ed. B. Warren, John Wiley, New York, 1998.
16) B. Cullity, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley, Amsterdam, 1988.