

PAN과 Polycarbonate 혼합용액의 전기방사를 통한 나노 탄소섬유 전극 제조

나민영^{1,2}, 주용완¹, 이완진^{1,2,*}

¹전남대학교 공과대학 응용화학공학부

²전남대학교 공과대학 기능성 나노신화학소재센터

(wjlee@chonnam.ac.kr*)

Preparation of activated carbon nanofiber electrode prepared by Electrospinning of PAN/Polycarbonate Blending Solution

Min-Young Na^{1,2}, Young-Wan Ju¹, Wan-Jin Lee^{1,2,*}

¹Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University

²Center for Functional Nano Fine Chemicals, Chonnam National University

(wjlee@chonnam.ac.kr*)

1. 서론

최근 전기이중층 캐퍼시터(EDLC)는 높은 Power density와 긴 Cycle life 때문에 에너지 저장 시스템으로 주목을 받아왔다. 이러한 EDLC는 비표면적, pore size의 분포와 같은 물리 화학적 특성에 의해 성능이 좌우되는데 주로 activated carbon, carbon nanotubes, carbon fibers, carbon aerogel 같은 carbon 재료가 전극 물질로 사용된다. 전기방사(electrospinning)는 고분자 용액에 높은 전압을 제공함으로써 고분자 사슬 사이에 조성된 정전기적인 척력과 음극과 양극 사이에 생성된 전기장을 이용하여 직경 수백 nm 크기의 섬유로 구성된 부직포 웹을 얻는 기술이다. 이러한 섬유의 표면은 점도, 분출구와 수집기 사이의 거리, 인가된 전압의 크기 등에 영향을 받는다.

본 실험에서는 전기방사 된 PAN과 여러 비율로 혼합된 polyacrylonitrile(PAN)/polycarbonate(PC) blendig 섬유를 제조하고 이를 안정화와 활성화를 통해 activated carbon nanofiber(ACF) web을 준비하였다. 또한 이렇게 제조된 섬유를 capacitor의 전극으로 이용하여 그 특성을 알아보았다.

2. 실험

2.1 재료

본 실험에서는 Polyacrylonitrile (PAN, Aldrich Co.) 과 Polycarbonate (PC, Aldrich Co.)를 용질로서 사용하였으며, N,N-dimethylformamide (DMF, Aldrich Co.) 와 N,N-Dimethylacetamide (DMAc, Aldrich Co.) 을 용매로서 사용되었다.

2.2. PAN-Cellulose 복합섬유 제조

PAN과 polycarbonate(PC)는 각각 DMF에 10 wt%로 용해시켜 제조한다. 방사용액은 각각의 고분자를 PC-free, 9:1, 7:3, 5:5의 무게비(PAN/PC)에 의하여 제조하였다. 또한, 나노섬

유는 전기방사장치(NT-PS-35K, NTSEE Co., Korea)를 통해서 방사하여 제조하였다. 전기방사에 사용된 전압은 20 KV이고, 양전하가 걸린 주사 바늘과 음전하가 걸린 집속장치와의 거리(tip-to-collector distance, TCD)는 18 cm이었다. 주사기는 유리로 제조된 30 ml 주사기를 사용하였으며, 주사 바늘은 18 G를 사용하였다. 용액 공급 속도는 시간당 1 ml로 조절하였고, 집속장치의 회전속도는 300 rpm이었다.

2.3. Activated carbon nanofiber(ACF) 제조

Activated carbon nanofiber(ACF)는 전기방사된 섬유를 안정화와 탄화 과정을 거쳐 제조되었다. 안정화는 air 분위기에서 280℃까지 분당 1℃로 상승시킨 후 1시간 유지하여 진행하였다. 안정화된 섬유는 800℃까지 분당 5℃로 상승시킨 후 질소 분위기에서 30 vol.%의 수증기를 공급시키면서 1시간을 유지하여 탄화된 섬유를 얻었다. PC첨가에 따라 PN91, PN73, PN55라 명하며 PC가 첨가되지 않은 채 안정화 탄화된 PAN은 PN이라 명한다.

2.4. PAN-Cellulose 복합섬유의 특성 조사

나노 섬유의 표면학적 특성은 scanning electron microscopy (SEM, Hitachi, S-4700, Japan)에 의해 측정되었다. 또한 샘플의 비표면적과 pore 사이즈는 Brunauer, Emmett, Teller (BET) method 과 Barrett, Joyner, Halenda (BJH) method (BELSORP-mini II BEL, Japan)에 의해 평가되었다. 전기 화학적 특성은 충/방전과 cyclic voltammetry (CV) 측정을 통해 알아보았으며 6 M KOH를 전해질로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 PC의 함량에 따른 활성 카본 나노 섬유(ACF)의 사진이며 평균 직경은 300 nm이다. PC가 첨가되지 않은 순수한 PN은 섬유의 모양이 일정한 직경을 보이지만 PC의 함량이 증가할수록 직경이 일정하지 않음을 알 수 있다. 이러한 현상은 PAN과 PC층의 계면에서 섬유가 팽창하거나 서로 엉키는 현상이 일어남에 의한 것이다.

Table. 1은 PC의 함량이 증가함에 따라 비표면적과 전체 pore volume, pore의 직경을 비교하였다. PC의 함량이 30 wt%까지 증가함에 따라 비표면적과 pore volume, pore의 직경도 증가함을 알 수 있다. 이는 PAN과 PC의 구조적 차이가 만들어낸 굴곡에 의해 비표면적이 넓어진 결과라 생각된다. 반면에 PC의 함량이 50 wt%로 증가하면서 오히려 감소하게 됨을 알 수 있다. 이는 용액의 낮은 점도로 인해 전기 방사 시에 생성되는 비드의 형성에 의해 비표면적이 감소한 것이라 생각된다.

Fig. 2은 전극의 CV(cyclic voltammograms)이다. 0 V-0.9 V에서 수행되었으며 20 mv/sec로 6M KOH 수용액에서 진행되었다. 전극의 전류는 PC의 함량이 증가함에 따라 증가하였다. 이는 oxygen 관능기의 증가와 비표면적의 증가, pore 사이즈의 증가로 인한 결과이다. 그러나 50 wt%가 함유 되었을 때는 더 낮은 값을 갖는데 이는 비드로 인한 비표면적의 감소와 pore의 직경이 좁아진 결과로 생각된다.

Fig. 3는 방전 곡선을 나타낸 그림이다. 실험은 6 M KOH 용액에서 1 mA/cm²의 일정한 전류로 0.9V전압에서 수행되었다. PC의 함량이 증가할수록 방전 시간은 증가하였다. 특히 PC가 첨가되지 않는 PN은 방전 시간이 60 sec인 반면 PN73은 92 sec로 증가하였다. 이는 전기 이중층이 발달됨에 따라 비표면적과 pore의 직경이 증가한 결과이다. 그러나 비드의

생성으로 인해 비표면적 감소와 pore의 직경 감소로 PN55는 더 낮은 방전 시간을 갖는다. Fig. 4은 방전 전류밀도의 범위를 $1\text{-}20\text{ mA/cm}^2$ 로 지정하여 PC의 함량이 증가함에 따른 전기적 용량의 변화를 측정한 그림이다. 순수한 PN은 1 mA/cm^2 일 때, 141 F/g 인 반면 PN73의 경우 180 F/g 로 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 혼합 되어진 용액을 전기 방사하여 capacitor 전극으로 사용했을 경우 더 큰 비표면적과 더 많은 mesopore가 발달했음을 알 수 있다. 방전 전류밀도가 증가할수록 전기적 용량은 감소한다. PN의 경우 1 mA/cm^2 일 때 보다 20 mA/cm^2 일 때 25% 감소함을 알 수 있었고, 반면에 PN73의 경우 불과 14% 가 감소했음을 알 수 있었다. 전기적 용량이 감소하는 이유는 방전 전류 밀도가 증가할수록 pore에 전해액이 접근하기 어렵기 때문이다.

Fig. 5는 cycle 횟수에 따른 전기적 용량의 변화를 나타낸 그림이다. 횟수가 증가해도 전기적 용량은 거의 일정함을 알 수 있다. 1000회의 capacitance 측정 결과 PN과 PN3의 용량은 각각 138 F/g , 175 F/g 로 처음과 거의 일정하였다.

4. 결론

본 연구에서는 PAN과 PC 용액을 혼합하여 전기 방사한 후 안정화와 탄화 과정을 거쳐 나노 섬유를 얻었다. 얻어진 나노 섬유의 직경은 $300\text{-}400\text{ nm}$ 였다. 또한 PC가 첨가되지 않은 PAN based carbon의 pore 직경은 2.0 nm 인 반면 PC가 첨가된 pore 직경은 2.8 nm 로 증가되었다. 마지막으로 PC가 첨가되어있지 않은 carbon 나노섬유는 전기적 용량이 141 F/g 인 반면 PC가 첨가된 carbon 나노 섬유는 180 F/g 로 증가 되었다. 이러한 결과는 서로 다른 두 개의 고분자가 탄화되면서 서로 다른 결정 구조를 가지게 되며 이 과정에서 pore가 형성되게 되어 비표면적이 커지게 되기 때문이다.

감 사

본 연구는 Global Partnership Program (GPP) 사업자원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. S. U. Kim, K. H. Lee, Chem. Phys. Lett., 400 (2004) 25
2. S. W. Hwang, S. H. Hyun, J. Non-Cryst. Solids, 347 (2004) 23

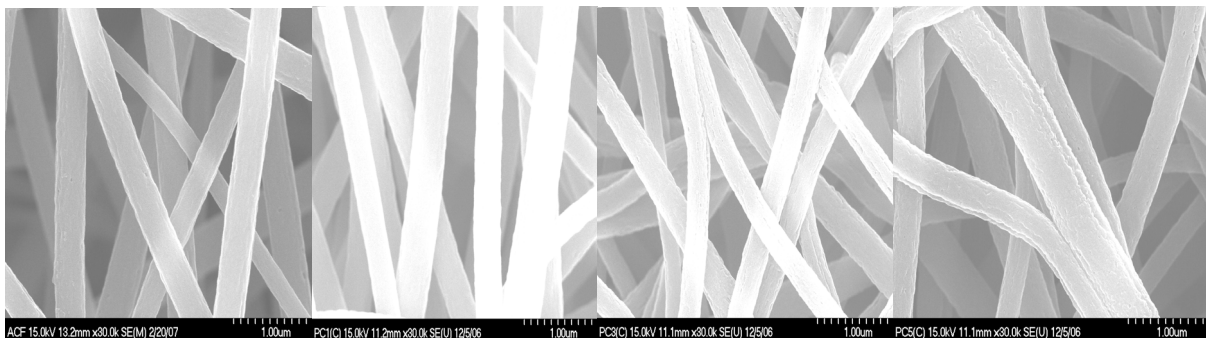


Fig. 1 (a) PN, (b) PN91, (c) PN73 and (d) PN55

	S.S.A. ^a (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter.(nm)	Specific capacitance (F/g)
PC0	742	0.375	2.0	141
PC1	887	0.408	2.2	153
PC3	1023	0.528	2.8	180
PC5	1011	0.448	2.4	163

Table.1 Surface characterization of the nanofibers activated

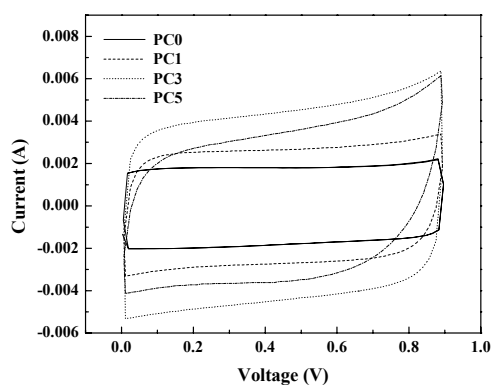


Fig. 2. Cyclic voltammograms with 20 mV/s scan rat

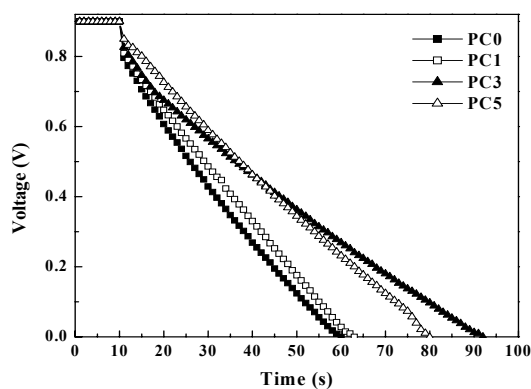
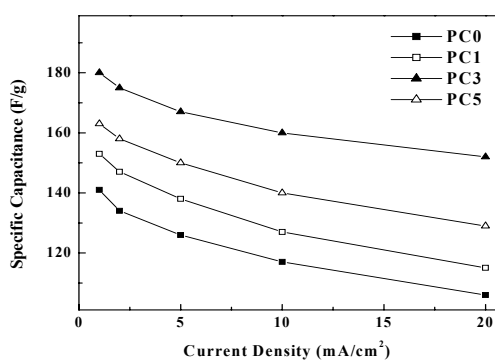
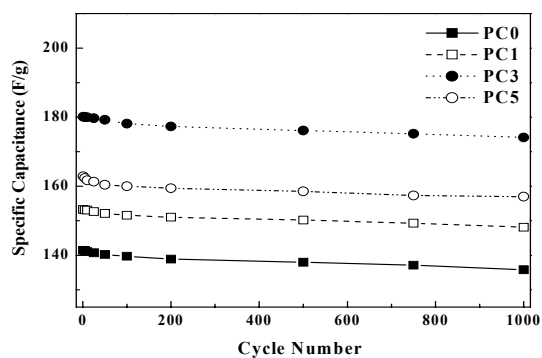
Fig. 3. Galvanostatic discharge curves in 6 M KOH solution at 1 mA/cm².

Fig. 4. Specific capacitances as a function of various current densities.

Fig. 5. Variations of capacitance as a function of cycle number at 1 mA/cm².