

정전기 방사에 의한 EDLC 전극용 폴리이미드계 활성탄소섬유 웹의 제조

최영옥, 김찬*, 양갑승*

한국생산기술연구원, *전남대학교 응용화학공학부

Preparation of Electrospun PI-based ACF Web for Electrode of Electric Double Layer Capacitor(EDLC)

Yeong Og Choi, Chan KIM*, Kap Seung YANG*

Technical Textile Research Team, Korea Institute of Industrial Technology, IJang, CheonAn, Korea

*Faculty of Applied Chemistry, Chonnam National Univ., KwangJu, Korea

1. 서론

탄소섬유나 활성탄소섬유(activated carbon fiber, ACF)는 일반적으로 출발물질에 따라 polyacrylonitrile(PAN)계, 아크릴(acryl)계, 피치(pitch)계, 페놀(phenol)계 등으로 분류할 수 있다. 보통 습식, 용융 혹은 용융분사(melt-blown) 방사 방법에 의해 섬유 형태로 형성한 다음 산화성 가스 분위기에서 불용화 과정을 거쳐 열에 대한 안정성을 부여하여 불활성 분위기에서 탄소화하여 탄소섬유를 제조하거나, 수증기나 이산화 탄소와 같은 산화성 분위기에서 활성화하여 활성탄소섬유를 제조한다. 이러한 재래적인 방사법에 의해 제조된 섬유는 직경이 5-50 μm 내외의 것이 대부분이며, 직경이 상대적으로 크기 때문에 낮은 굽힘강도에 의해 압축가공이 용이하지 않으며, 전기이중층 캐패시터(electric double layer capacitor, EDLC) 전극으로 사용시 새공이 깊어서 이온의 흡착 및 탈착 시간이 커져 큰 전자밀도로 충방전할 때 용량 감소를 초래할 수 있다.

한편 EDLC 및 전지의 전극이 효과적으로 작용하여 높은 축전용량을 발현하기 위해서는 전극이 높은 비표면적과 전기 전도성 및 이온 흡탈착에 효율적인 기공 등을 지녀야 한다[1-3]. 따라서 본 연구에서는 전기 전도성이 우수한 폴리이미드의 정전기 방사 방법[4-7]에 의해 나노미터 수준의 초극세 나노 탄소섬유 제조와 높은 비표면적을 갖는 나노 활성탄소섬유를 제조하여 이로부터 바인더를 사용하지 않고 전기이중층 캐패시터 전극 재료로 응용하여 그의 성능을 평가하였다.

2. 실험

전기방사 방법에 의해 제조된 섬유를 이미드화를 통해 poly(imide) (PI) 섬유 웹을 650-850 ℃의 온도범위에서 30분 동안 수증기에 의한 활성화를 통해 PI계 ACF web을 제조하였다. ACF 웹의 표면 및 기공 특성은 77.4K에서 질소 등은 흡착(ASAP2010, Micromeritics사)을 통해 살펴보았다.

충방전 성능을 평가하기 위하여 Fig. 1과 같이 전극 활물질로는 활성화한 정전방사 섬유 웹을 1.5cm × 1.5cm 크기로 절단하여 사용하고, 전극 사이에 PP(polypropylene sheet, Celgard) 분리막을 위치하였고 집전체로는 stainless steel을 사용하였다. 이 전극을 전해질 7.5 몰의 KOH 수용액에 충분히 침지한 다음 충방전 실험 (Won a Tech Co., WBCS 3000 Battery Cycler)을 하였다. EDLC 축전용량은 시간-전압 곡선에서 식 (1)에 의하여 계산하였다.

$$C = i \frac{\Delta t}{\Delta v} \dots \dots \dots (1)$$

Impedance는 two-electrode system으로 Impedance analyzer(Zahner사 IM6e)를 사용하여 주파수 범위 1mHz에서 1MHz로 하고 전압진폭을 20mV로 분석했다. Cyclic voltammetry 분석은 2전극법으로 cycler(Won a Tech Co., WBCS 3000 Battery Cycler)를 사용하였고 voltage window는 수용액이 분해되지 않은 -0.9V에서 0.9V로 하고 주사속도(scan rate)는 10 mV/sec로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Pyromellitic dianhydride(PMDA)와 4,4'-oxydianiline(ODA)를 THF/MeOH 혼합용매에서 중합한 poly(amic acid) (PAA) 용액을 전기방사하여 PAA 섬유 웹을 제조한 후, 이를 열에 의한 이미드화를 통해 PI 섬유 웹을 제조하였다. PI 섬유 웹을 탄소화 과정을 거치지 않고 수증기와 질소 혼합 기체에서 활성화 과정을 거쳐 ACF 웹을 제조하였다. Fig. 2는 활성화 온도에 따른 활성화시의 burn-off를 나타냈다. 활성화 온도가 증가함에 따라 burn-off의 양은 증가하며, 역으로 잔존 중량 분율이 감소함을 알 수 있다. 활성화 잔존 중량 분율은 700°C의 경우 약 50% 였으며, 800°C에서는 32%를 나타냈다.

각각의 온도에서 활성화시킨 ACF 웹은 직경이 약 0.5-2 μm 의 섬유가 균일하게 웹을 형성하고 있으며, 활성화 온도가 증가할수록 섬유경의 변화는 현저하지 않으나 약간 감소하는 것을 볼 수 있으며, 이는 열처리 온도에 의한 섬유내 탄소원자의 고밀도화와 산화에 의한 질량감소가 증가하였기 때문으로 추측된다(Fig. 3).

Table 1은 질소 등은 흡착을 통해 얻은 ACF 웹의 비표면적 및 기공 특성을 나타내었다. 활성화 온도의 증가에 따라 대체적으로 BET 비표면적, 전체 기공 부피, 평균 기공 크기 등이 증가하는 경향을 보임을 알 수 있다.

Fig. 1과 같이 구성된 단위 셀의 충방전 실험을 통한 비축전 용량을 Fig. 4에 나타내었다. 활성화 온도의 증가에 따라 비표면적의 증가로 인한 전기 이중층 생성 면적의 증가로 인해 축전용량이 증가하는 경향을 보였다. 750°C에서 활성화시킨 웹을 전극으로 사용한 경우 130-180 F/g의 높은 용량을 보이고 있음을 알 수 있고 특히 큰 방전전류밀도에서도 높은 값을 유지하고 있음을 알 수 있다. 위의 결과는 Fig. 5의 CV(cyclic voltamogram) 곡선에서 관찰할 수 있는데, 산화, 환원반응과 관련된 피크는 관찰할 수 없는 전형적인 탄소재료의 CV곡선을 나타내고 있으며, 활성화 온도의 증가에 따라 CV 곡선이 직사각형의 모양에 가까워지고 있다. 또한 셀의 비축전용량과 관계있는 곡선내의 면적도 활성화 온도 증가에 따라 증가함을 알 수 있다.

4. 결론

PMDA-ODA PAA 용액의 전기방사로부터 얻어진 PI 섬유 웹의 활성화를 통해 PI계 ACF 웹을 제조하였다. 제조된 ACF는 평균 1 μm 내외의 직경을 지니며 균일하게 웹을 형성함을 확인할 수 있었다. 활성화 온도의 증가에 따라 비표면적이 증가하는 경향을 보이며, 850°C에서 30분 활성화한 경우 78% burnoff에서 약 2,130 m^2/g 의 비표면적을 지니는 ACF를 얻었다. EDLC 단위 셀의 비축전 용량은 100-180 F/g으로 상대적으로 높은 값을 나타냈으며, 바인더나 도전재 첨가 등의 2차 가공이 필요 없는 가공성이 우수한 전극을 제조할 수 있었다.

참고문헌

1. K. Kinoshita and Xi. Chu, *The Electrochemical Society Proceedings*, **29**, 171-181 (1995).
2. I. Tanahashi, A. Yoshida and A. Nishino, *Carbon*, **28**(4), 477 (1990).
3. I. Tanahashi, A. Yoshida and A. Nishino, *Carbon*, **28**(5), 611 (1990).
4. J.M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, T.C. Beck Tan, *Polymer*, **42**, 261-272 (2001).
5. A. Jaworek, A. Krupa, *Journal of Aerosol Society*, **30**(7), 873-893 (1999).
6. Y.M. Shin, M.M. Hohman, M.P. Brenner, G.C. Rutledge, *Polymer*, **42**(25), 9955-9967 (2001).
7. X. Zong, K. Kim, D. Fang, S. Ran, B.S. Hsiao, B. Chu, *Polymer*, **43**, 4403-4412, (2002).

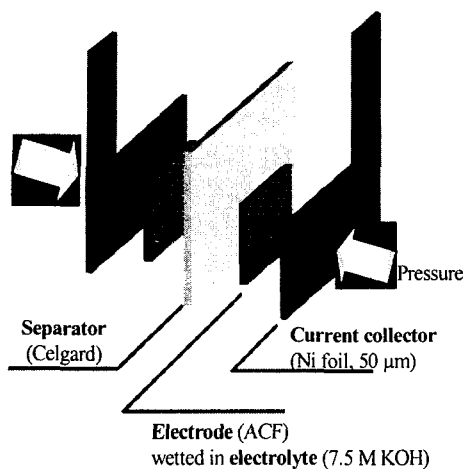


Fig. 1. The sketch of EDLC unit test cell

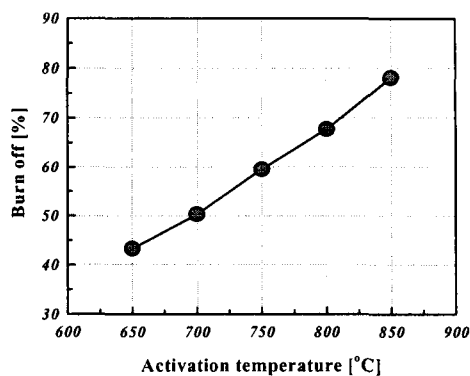


Fig. 2. The burn-off vs. the activation temp.

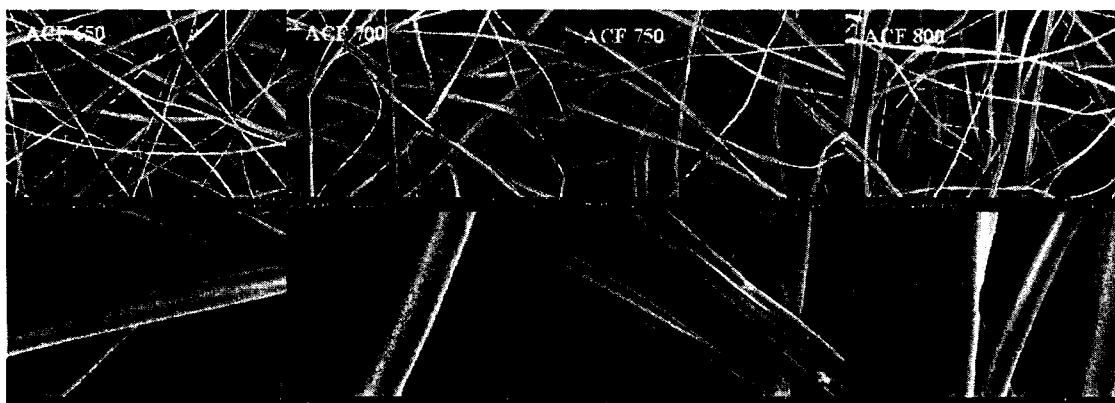


Fig. 3. SEM microphotographs of electrospun PI-based ACF webs.

Table 1. The surface properties and porosities of electrospun PI-based ACF webs.

Sample	Burn off [%]	Surface area (m ² /g)	Porosity (cm ³ /g)	Surface area (m ² /g)	Porosity (cm ³ /g)	Surface area (m ² /g)	Porosity (cm ³ /g)
PI	-	17.28	0.008	0.0008	6.27	19.24	
CF 1000	-	622.33	0.266	0.245	11.55	16.95	
ACF 650	45.3	941.32	0.390	0.370	8.80	16.57	
ACF 700	50.2	1127.27	0.440	0.425	5.22	15.83	
ACF 750	58.1	1453.33	0.595	0.563	12.91	16.38	
ACF 800	67.7	1411.76	0.571	0.553	7.95	16.18	
ACF 850	78.1	2128.72	0.919	0.861	26.49	17.26	

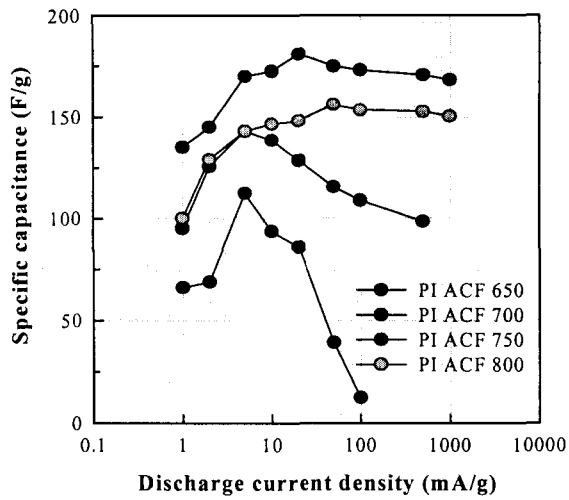


Fig. 4. Specific weight capacitance (F/g) dependencies on the discharge current density.

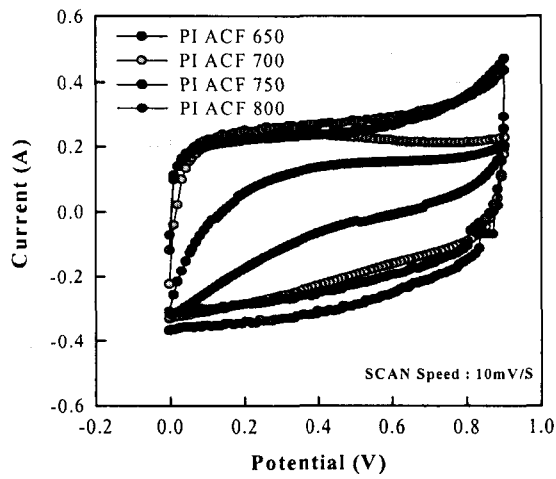


Fig. 5. Cyclic voltammograms of unit cell from electrospun PI-based ACF electrodes.