

## PAN과 Cellulose acetate 혼합 방사를 통한 탄소 나노섬유 전극 제조 및 특성

나민영<sup>1,2</sup>, 주용완<sup>1</sup>, 이완진<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> 전남대학교 공과대학 응용화학공학부

<sup>2</sup> 전남대학교 공과대학 기능성 나노신화학소재센터

(wjlee@chonnam.ac.kr\*)

### Preparation and characterization of activated carbon nanofiber electrode by electrospinning of PAN and Cellulose acetate blending solution

Min-Young Na<sup>1,2</sup>, Young-Wan Ju<sup>1</sup>, Wan-Jin Lee<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University

<sup>2</sup> Center for Functional Nano Fine Chemicals, Chonnam National University

(wjlee@chonnam.ac.kr\*)

## 1. 서론

전기이중층 캐패시터(EDLC)는 작동 원리나 용량 측면에서 기존의 이차 전지와는 다른 새로운 개념의 저장 장치로 주목받고 있다. 도체인 전극을 전해액 속에 넣었을 경우, 전극과 용액 사이에는 서로 극성을 달리 하는 전하층이 정전효과에 의해 형성되고 그에 의해 전위차, 즉 전기이중층을 갖는다. 일반적으로 EDLC의 전극 물질로는 activated carbon, carbon nanotubes, carbon fibers 그리고 전기방사에 의해 만들어진 carbon nanofiber webs과 같은 carbon 재료가 주로 사용된다.

전기방사(electrospinning)는 고분자 용액에 높은 전압을 제공함으로써 고분자 사슬 사이에 조성된 정전기적인 청력과 음극과 양극 사이에 생성된 전기장을 이용하여 직경 수백 nm 크기의 섬유로 구성된 부직포 웹을 얻는 기술이다. 전기방사에 의해 만들어진 섬유는 높은 비표면적과 높은 접촉면을 갖는다.

본 실험에서는 전기방사 된 PAN과 polyacrylonitrile(PAN)/poly-carbonate(PC)을 여러 혼합 비로 혼합하여 섬유를 제조하고 이를 안정화와 활성화를 통해 activated carbon nanofiber(ACF) web을 준비하였다. 그리고 제조된 섬유를 capacitor의 전극으로 이용하여 그 특성을 알아보았다.

## 2. 실험

### 2.1 재료

본 실험에서 사용된 Polyacrylonitrile(PAN, Aldrich Co.)과 cellulose acetate(CA, Aldrich Co.)는 탄소재료의 precursor로서, N,N-dimethylformamide(DMF, Aldrich Co.)는 용매로서 사용되었다.

### 2.2 PAN-Cellulose 복합섬유 제조

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

섬유는 전기방사장치(NT-PS-35K, NTSEE Co. Korea)를 사용하여 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 350 rpm이었다.

### 2.3. Activated carbon nanofiber(ACNF) 제조

Activated carbon nanofiber(ACNF)는 전기방사된 섬유를 안정화와 탄화 과정을 거쳐 제조되었다. 안정화는 air 분위기에서 280°C까지 분당 1°C로 상승시킨 후 1시간 유지하여 진행하였다. 안정화된 섬유는 800°C까지 분당 5°C로 상승시킨 후 질소 분위기에서 30 vol.%의 수증기를 공급시키면서 1시간을 유지하여 탄화된 섬유를 얻었다. CA첨가에 따라 CN91, CN73, CN55라 명하며 CA가 첨가되지 않은 채 안정화, 탄화하여 제조된 PAN은 CN이라 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)를 사용하여 측정하였으며, 6 M KOH 전해질에서 수행되었다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 CA의 함량에 따른 활성 카본 나노 섬유의 사진이며 평균 직경은 400 nm이다. 순수한 PAN based 카본은 매끈한 모양의 섬유를 이루지만 CA의 함량이 증가할수록 표면의 모양이 일정하지 않음을 알 수 있다. 이러한 현상은 CA의 함량이 증가하면서 점도가 감소하여 전기방사 시에 섬유의 모양에 굴곡과 비드가 생성되기 때문이라 생각된다.

Table 1에서는 CA의 함량이 증가함에 따른 비표면적, 전체 pore volume 및 pore의 직경을 비교하였다. CA의 함량이 30 wt%까지 증가함에 따라 비표면적, pore volume, pore의 직경 또한 증가함을 알 수 있다. 이는 PAN 층과 CA 층 사이에 움푹 패인 골이 형성됨에 기인한 것이라 생각된다. 반면에 CA의 함량이 50 wt%로 증가하면서 오히려 감소하게 됨을 알 수 있다. 이는 용액의 낮은 점도로 인해 전기 방사 시에 생성되는 비드의 형성에 의한 결과라 생각되어진다.

Fig. 2은 전극의 cyclic voltammograms (CV)이다. 0 V-0.9 V에서 수행되었으며 20 mv/sec로 6 M KOH 수용액에서 진행되었다. 전극의 전류는 CA의 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/cm<sup>2</sup>의 일정한 전류로 0.9 V전압에서 수행되었다. CA의 함량이 증가할수록 방전 시간은 증가하였다. 특히 CA가 첨가되지 않는 CN은 방전 시간이 59 sec인 반면 CN73은 129 sec로 증가하였다. 이는 전기 이중층이 발달됨에 따라 비표면적, 관능기 및 pore의 직경이 증가한 결과이다. 그러나 비드의 생성으로 인해 비표면적 감소와 pore의 직경 감소로 CN55는 더 낮은 방전

시간을 갖는다.

Fig. 4은 방전 전류밀도의 범위를 1-20 mA/cm<sup>2</sup>로 지정하여 CA의 함량 증가에 따른 전기적 용량의 변화를 측정한 그림이다. CN은 1 mA/cm<sup>2</sup>일 때, 141 F/g인 반면 CN73의 경우 199 F/g로 증가하였다. 이것은 혼합 되어진 용액을 전기 방사하여 capacitor 전극으로 사용했을 경우 더 큰 비표면적과 더 많은 관능기를 가지며 mesopore가 발달하기 때문이다. 방전 전류밀도가 증가할수록 전기적 용량은 감소한다. CN의 경우 1 mA/cm<sup>2</sup> 일때 보다 20 mA/cm<sup>2</sup> 일 때 25% 감소하였지만, CN73의 경우 불과 13%가 감소하였다. 이러한 이유는 방전 전류 밀도가 증가할수록 pore에 전해액이 접근하기 때문이다.

Fig. 5는 cycle 횟수에 따른 전기적 용량의 변화를 나타낸 그림이다. 횟수가 증가해도 전기적 용량은 거의 일정하다. 또한 50 회의 전기적 용량 측정 시 CN과 CN73이 각각 140 F/g, 198 F/g 인 반면에 1000회의 전기적 용량 측정 시 각각 135F/g, 192 F/g로 거의 일정하다. 이로써 pore 내의 이온의 이동도가 촉진되었음을 알 수 다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 PAN과 CA 용액을 혼합하여 전기 방사한 후 안정화와 탄화 과정을 거쳐 나노 섬유를 얻었다. 얻어진 나노 섬유의 직경은 200-400 nm였다. 또한 CA가 첨가되지 않은 PAN-based carbon의 pore의 직경은 2.0 nm인 반면 CA가 첨가된 pore의 직경은 3.2 nm로 증가되었다. 마지막으로 CA가 첨가되어있지 않은 carbon 나노섬유는 전기적 용량이 141 F/g인 반면 CA가 첨가된 carbon 나노 섬유는 199F/g로 증가 되었으며 이는 비표면적과 pore 직경의 증가와 표면의 oxygen이 증가에 기인한 것이다.

#### 감 사

본 연구는 Global Partnership Program (GPP) 사업자원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. C. Kim, S. H. Park, W. J. Lee, K. S. Yang, *Electrochim. Acta*, 50 (2004) 877
2. C. Kim, *J. Power Sources*, 142, (2005) 382.

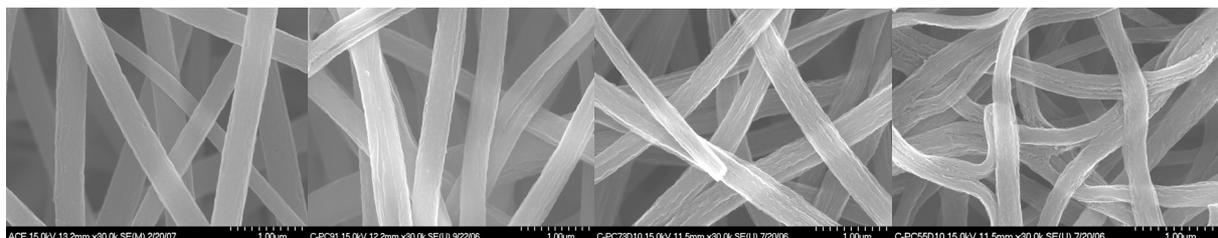


Fig1(a). CN (b). CN91 (c). CN73 (d). CN55

	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Total pore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Average pore diameter. (nm)	Specific capacitance (F/g)
CN	742	0.375	2.0	141
CN91	1104	0.837	3.0	177
CN73	1121	0.901	3.2	199
CN55	887	0.478	2.2	157

Table.1 Surface characterization of the nanofibers activated

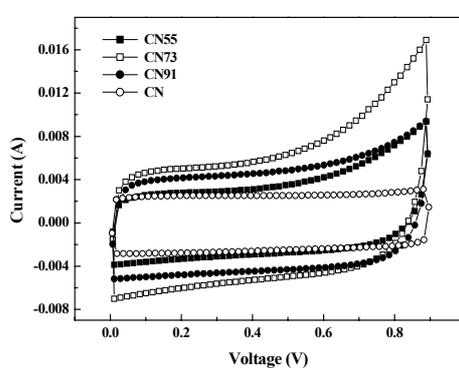


Fig. 2. Cyclic voltammograms with 20 mV/s scan rate

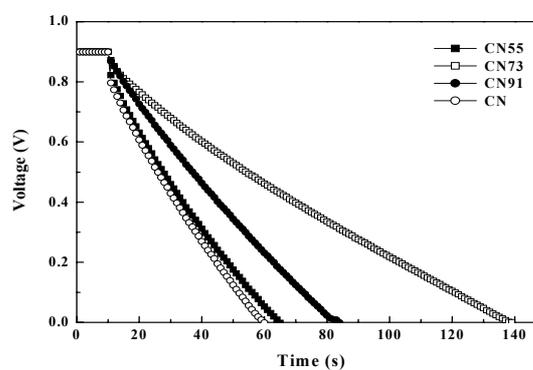
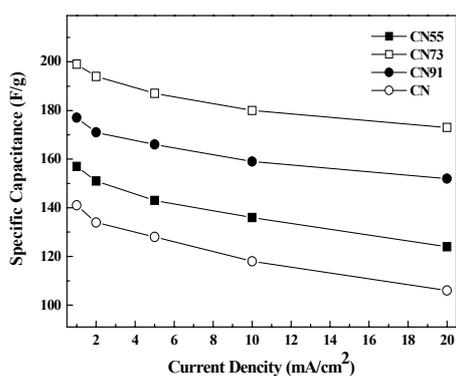
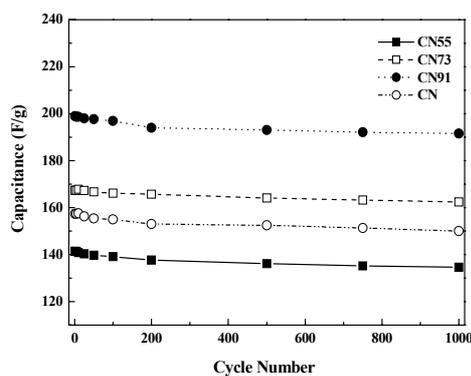
Fig. 3. Galvanostatic discharge curves in 6 M KOH solution at  $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

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

Fig. 5. Variations of capacitance as a function of cycle number at  $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .