

PVDF 접합제 농도 변화와 탄소나노섬유 전극의 전기화학적 특성

최원경*, 조대환*[†]

*단국대학교 공업화학과

Electrochemical Properties of Carbon Nanofiber Electrode with Different PVDF Binder Concentration

WEON-KYUNG CHOI*, TAE-HWAN CHO*[†]

**Department of Industrial Chemistry, Dankook University,
29 Anseo-dong Cheonan 330-714, Korea*

ABSTRACT

Physicochemical properties of carbon nanofibers were evaluated as a supercapacitor electrode materials could store electrochemical energy reversibly. A capacitance of carbon nanofiber electrode was increased gradually, depending on the PVDF binder ratio. A feasibility of EDLC electrode was estimated with specific surface area measurement by BET method and mesopore structure of carbon nanofiber surface could be explained electrochemical absorption-desorption in aqueous electrolyte. PVDF 5 wt.% ratio in electrode was observed a suitable binder amount by CV result.

KEY WORDS : carbon nanofibers(탄소나노섬유), PVDF(폴리플루오르화비닐리덴), binder(접합제), EDLC(전기이중층 축전지), cyclic voltametry(순환전류측정법)

1. 서 론

정전기 발생의 관찰에서 시작한 전기에너지에 대한 관심은 정전기를 저장하고 꺼내어 쓸 수 있는 축전지의 발전을 가져왔고, 휴대용 전자기기의 사용이 보편화 되어가는 지금 전기화학 축전지는 2차전지와 더불어 고효율 에너지 저장 장치로서

그 중요성이 더욱 커져가고 있다¹⁻³⁾. Ni-MH 전지, Li-ion 전지 등 고에너지밀도 저장 장치인 2차전지의 단점을 보완하는 장치의 필요성 증대에 따라 에너지 출력 밀도가 우수한 가역적 전기에너지 저장, 변환 장치로 supercapacitor가 개발되었다.

2전지와 더불어 고효율의 에너지 저장 매체로 주목 받고 있는 supercapacitor는 전극/전해질 계면부근의 전기이중층에서 정전기적 인력에 의한 전하의 분리에 의해 발현되는 전기화학적 이중층

[†]Corresponding author : thcho@dankook.ac.kr

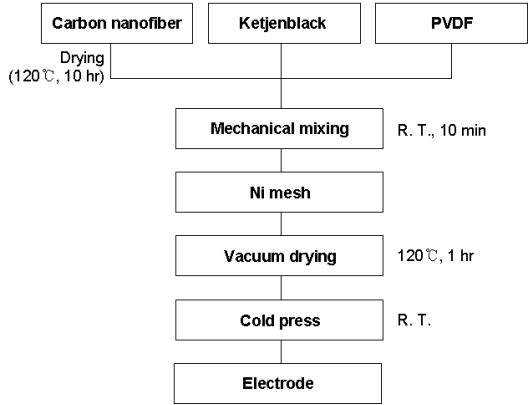


Fig. 1 Schematic procedure of EDLC electrode preparation using carbon nanofiber active materials

용량 및 가역적인 faradarcic 산화/환원 반응에 의한 pseudocapacitance를 이용하여 전하를 저장하는 장치이다. supercapacitor는 두 종류로 나눌 수 있고 그 중 하나인 전기이중층 축전지(EDLC)는 전극활물질로 활성탄이 주로 사용되고 있으며 전기화학적 이론치에 도달하지 못하는 축전용량을 나타낸다. 탄소나노섬유는 저밀도, 다공성의 섬유 구조를 갖고 있으므로 전기화학적인 흡착을 이용한 EDLC의 가능성은 많은 연구자들에 의해 연구되어 왔으나 주로 탄소나노섬유의 표면 특성개선과 첨가제의 영향 등에 대한 연구들이 주를 이루고 있다⁴⁻⁷⁾. 실제 EDLC용 전극의 상용화를 위한 탄소나노섬유 전극 개발은 탄소나노섬유 자체의 개선을 통한 성능 향상과 함께 다양한 연구방법을 통한 전극 제조 기술의 개발도 필요하다. 최근의 탄소나노섬유의 전극 제조 방법들은 활성탄, 활성탄섬유 등 기존의 탄소소재를 이용한 전극제조 방법이나 흑연을 사용하는 2차전지 음극제조 법과 유사한 방식이 사용되고 있다^{8,9)}. 탄소나노섬유를 이용하는 대부분의 전극제조는 기존 탄소재료 전극제조에 사용하는 첨가물질들과 동일하거나 유사한 제품들이 사용되고 있다. 그러나 소수성 탄소재료에서 나타나는 불완전 wetting과 나노구조체로서 밀도가 작은 탄소나노섬유를 사용하는 경우 활물질과 첨가물질의 혼합비율, 건조 온도, 용매 농

도 등 여러 조건에서 전극재료 방법을 확립해야 한다.

본 연구에서는 탄소나노섬유를 이용한 EDLC 전극의 제조방법을 개발하는 것으로 전극활물질로 사용하는 탄소나노섬유를 금속 집전체에 안정하게 결합시키고 전극 활물질과 탄소 전도체의 매트릭스 구조체를 형성시키는 방법을 개발하는 것이다. 접합제로 널리 사용되는 소수성 고분자 물질 PVDF의 혼합비율에 관한 체계적인 조사를 실시하여 전해질 내에서 사이클 반복에도 안정한 전극 구조를 유지할 수 있는 조건을 찾기 위해 본 연구를 실시한다.

2. 실험방법

2.1 EDLC용 탄소나노섬유 전극제조

EDLC용 전극을 제조하기 위해 섬유구조의 탄소나노섬유(CNFs)와 도전재로 케첸블랙(Ketjenblack)을 사용하였으며 접합제로는 1 wt.% PVDF (Polyvinylidene fluoride)를 사용하였다. 탄소나노섬유는 별다른 전처리 없이 표면에 흡착된 수분을 제거하기 위해 120°C에서 10시간 수분을 건조한 후 전극 활물질로서 agate mortar pestle에서 slurry를 제조하였다. 집전체는 Nickel mesh를 사용하였으며 탄소나노섬유 slurry를 1 cm²의 면적 집전체 위에 도포한 후 120°C에서 건조하여 휘발성분을 제거한 전극을 제조하였다. Fig. 1은 탄소나노섬유를 이용한 EDLC용 전극제조 순서도를 나타낸다. 실험에 사용된 탄소나노섬유의 섬유 구조를 고배율과 저배율의 SEM 사진을 통하여 섬유구조를 살펴보았다.

2.2 탄소나노섬유의 특성 분석

탄소나노섬유의 결정학적 구조를 조사하기위해 X-ray Diffractometer(Rikaku Co.)를 사용하였다. 측정조건은 40 kV tube voltage와 30 mA tube current에서 Cu-Kα선(λ=1.542 Å)을 사용하였다. 탄소나노섬유의 비표면적과 기공에 대한 특성 조

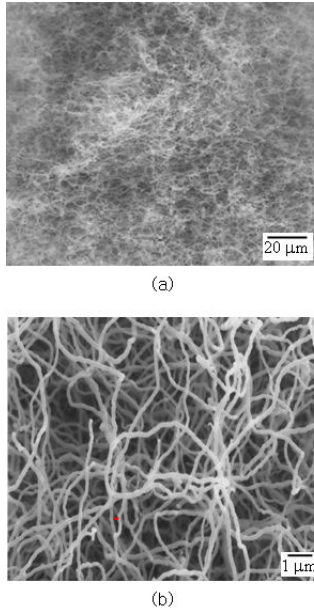


Fig. 2 Scanning electron micrograph images of carbon nanofibers.

사는 기체질소를 흡착제로 사용하는 비표면적 및 기공분석 장치(Micromeritics, ASAP 2405)를 이용하여 실시하였다. 측정 전 약 0.25 g의 시료를 200°C에서 2시간, 4.5 torr 까지 탈기 후 측정을 실시하였다. 비표면적은 BET 곡선의 직선부분($P/P_0 = 0.2$)으로부터 결정하였고 기공의 크기와 분포는 질소기체의 탈착선으로부터 계산하였다. pore 사이즈와 분포는 BJH법을 이용하여 탈착곡선으로부터 계산하였다.

2.3 전해질 및 전기화학 특성평가

탄소나노섬유를 전극 활물질로 사용하는 EDLC의 조립은 상온 상압에서 진행되었으며 전극이 공기 중 수분에 노출 되는 시간을 최대한 줄이도록 빠른 시간에 조립을 마쳤다. Counter 전극으로는 충분한 면적을 갖는 백금판을 사용하여 과부하가 걸리지 않도록 하였으며 reference 전극으로는 Hg/HgO/KOH 전극(0.098=V vs SHE)을 사용하였다. 전해질은 1 M KOH 용액을 사용하였으며 전극을 침적시키기 전 30분간 질소 가스를

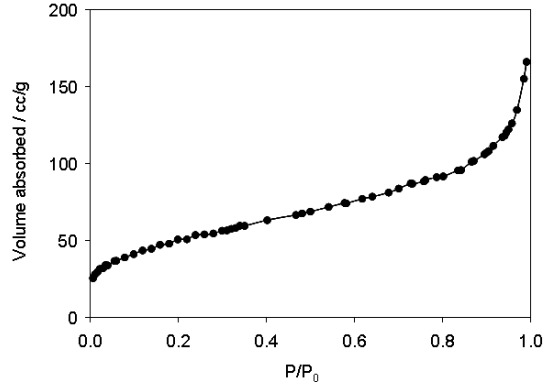


Fig. 3 BET nitrogen desorption isotherm of carbon nanofibers

bubbling 하여 용존 산소 등의 기체를 제거하였다. 전기화학적 특성의 측정은 Cyclic voltametry (WBCS 3000, WonA Tech)를 사용하여 -300 mV ~ 300 mV의 전위를 인가하면서 전류의 변화 곡선에 대한 평가를 실시했다. 전압주사속도는 25 mA/s, 50 mA/s, 100 mA/s의 조건에서 측정하여 결합체의 농도 변화에 따른 각 탄소나노섬유 전극의 EDLC 전극특성을 검토 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 탄소나노섬유의 특성분석

탄소나노섬유의 형태학적인 조사를 위해서 주사전자현미경을 이용하여 실험에서 사용한 탄소나

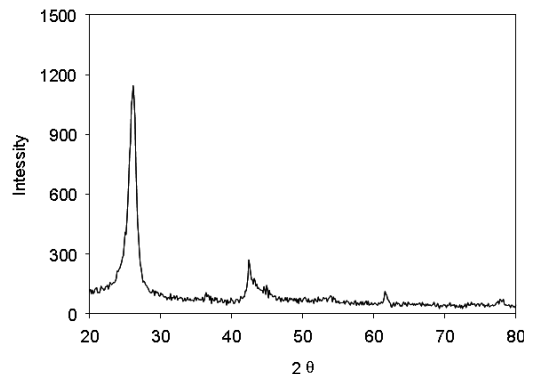


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of carbon nanofibers

노섬유를 촬영하여 Fig. 2에 저배율(a)과 고배율(b)사진을 나타내었다. 탄소나노섬유는 150~200 nm 지름으로 각 섬유별 큰 차이가 없는 두께를 갖고 있는 것이 확인되어 전기화학적 커패시터 전극 재료로서 탄소나노섬유의 지름에 의한 영향은 거의 없을 것을 나타내고 있다. 탄소나노섬유가 성장하면서 나타나는 꼬임이 거의 없는 직선적인 성장을 한 균일한 섬유의 모습으로 나타났다^{10,11)}.

활물질의 비표면적은 커패시터의 에너지 용량을 결정하는데 가장 중요한 요소이다. Fig. 3은 실험에서 사용한 탄소나노섬유를 77K에서 측정된 질소 흡착 곡선을 나타내고 있다. pore 사이즈는 BJH법을 이용한 탈착곡선으로부터 계산하였고 비표면적 187 m²/g이었고 형성된 pore volume은 0.007 cc/g이며 pore 반지름이 약 5.6 nm로 mesopore의 기공을 갖고 있음이 확인되었다. 탄소나노섬유의 기공이 mesopore이므로 전해질을 이

용하는 전기화학 에너지 저장장치인 capacitor의 수용액 내에서 반응하는 전극재료로 사용하기에 적당한 것으로 확인되었다. 또한 전기화학적인 가역적 흡탈착 연속반응에 의한 반응열의 발생에도 열확산에 효과적인 mesopore의 구조가 전극의 냉각에 유리한 흡착특성을 갖는 전극 활물질로서 평가된다.

Fig. 4에는 실험에서 사용한 탄소나노섬유의 XRD pattern을 나타내고 있다. 26°(=2θ) 부근의 뚜렷하고 높은 intensity의 peak와 43°(=2θ)와 61°(=2θ) 부근의 낮은 intensity의 peak는 전형적인 탄소나노섬유의 구조를 보여준다. 뚜렷한 XRD pattern의 탄소나노섬유는 broad한 탄소나노섬유들의 결과에서 설명하는 탄소 파편들이나 비정질 탄소의 형태로 탄소나노섬유가 형성되지 않고 결정성이 우수하고 순수 탄소나노섬유의 비율이 높은 것을 나타내고 있다⁴⁾. 탄소나노섬유의 구조는

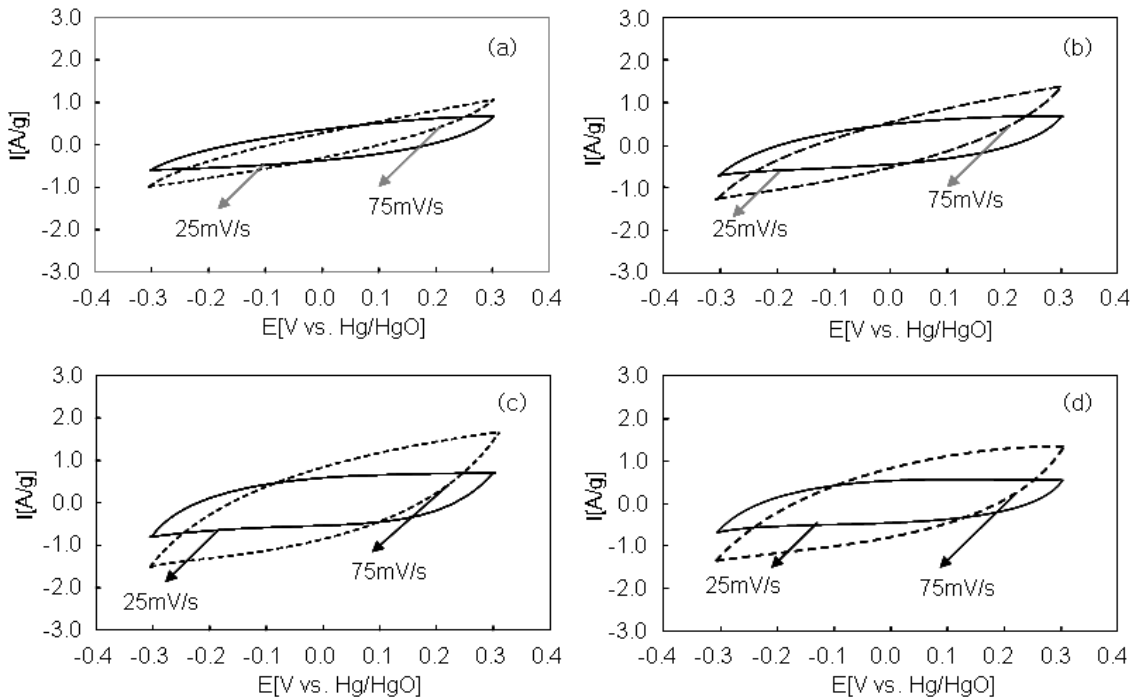


Fig. 5 Cyclic voltammograms for carbon nanofiber electrode with various PVDF binder ratio; (a) 1wt.% (b) 3wt.% (c) 5wt.% and (d) 10wt.%.

내부 공간이 비어 있는 구조나 채워진 구조로 형성 될 수 있음이 알려져 있다. 본 연구에서 사용된 탄소나노섬유는 $43^\circ(=2\theta)$ 와 $44^\circ(=2\theta)$ 에 나타난 peak와 shoulder가 (100), (101) graphene 면을 나타내고 있는 것으로부터 solid 형태의 탄소나노섬유임이 확인되었다¹²⁾.

3.2 탄소나노섬유 전극 특성

탄소나노섬유 전극의 전기화학적 특성 여구는 KOH 전해질을 사용한 순환전류법을 이용하여 실시되었고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 전위범위는 $-0.3 \sim 0.3$ mV의 영역에서 주사속도 25 mV와 75 mV로 측정하여 주사속도에 따른 CV curve 변화를 관찰하였다. 낮은 주사속도와 빠른 주사속도 모두 전기이중층 거동에 가까운 CV curve가 나타나고 있으므로 전극과 전해액 계면 사이에 동일한 전하의 분리가 발생하고 있으며 거의 대칭적인 형태rectangular가 낮은 주사속도에서 나타나고 있다. 전극 제조에 사용된 접합제의 혼합양을 1, 3, 5, 10%의 비율로 제조한 탄소나노섬유 전극의 CV curve를 Fig. 5(a)~(d)에 각각 나타내었다. 각 결과 모두 주사속도 증가에 따른 전형적인 CV curve의 변화가 관찰 되었고 접합제의 농도가 증가하면서 hysteresis의 확장이 나타나고 있으며 이러한 현상은 접합제로 사용된 PVDF의 혼합비율이 전기이중층 capacitance의 용량을 변화시키고 있음을 설명한다.

접합제 혼합 비율과 CV curve의 변화를 직접 비교한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 1 wt.%의 PVDF를 사용한 전극의 CV curve는 접합제 PVDF 비율이 2 wt.%, 3 wt.%, 5 wt.%로 증가하면서 CV curve로 나타나는 hysteresis가 증가하는 경향을 보이고 있다. 전극제조에 사용된 접합제 PVDF의 비율의 증가는 전극의 전기이중층 capacitance의 증가로 나타나고 있음을 알 수 있다. 한편 10 wt.%의 PVDF 접합제를 사용한 전극의 capacitance는 5 wt.% 혼합비율의 전극보다 감소한 결과가 나타나고 있다. 전극에 사용된 접합제

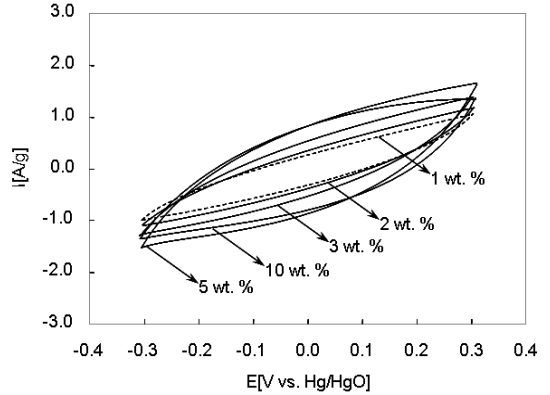


Fig. 6 Cyclic voltamogram for carbon nano fibers with various PVDF binder ratio at 75 mV/s potential sweep rates

의 혼합량이 적당한 경우 가장 우수한 capacitance를 나타내는 것을 알 수 있으며 이 양은 5~10%의 PVDF 혼합비율로 나타났다.

이러한 결과들은 탄소나노섬유 전극을 형성하기 위해 사용되는 결합제 PVDF의 양적 변화에 기인하는 것으로 판단된다. 결합제가 적은 경우 탄소나노섬유 사이에 가교 역할을 할 수 있는 물질이 없으므로 탄소재료들 간에 전하의 이동 속도가 느리고 결과적으로 capacitance가 작게 나타난 것으로 평가된다. 한편 과도한 결합제의 공급은 탄소나노섬유의 표면을 결합제가 덮게 되어 표면적의 감소로 인한 capacitance의 감소가 나타난 것으로 판단된다.

4. 결 론

Mesopore를 갖는 탄소나노섬유를 이용한 전기화학적인 커패시터 전극 재료로 사용하기 위해서 접합제의 혼합비율 변화에 따른 전기화학적인 특성을 평가했다.

- 1) 탄소나노섬유의 형태학적인 모습이 꼬임이 없이 결정성이 우수한 나노구조로 이루어진 것이 확인되었고 표면에 mesopore가 존재하는 섬유 구조로 탄소 과편이 거의 없는 것으로 밝혀져 수용액 전해질에서 전기화학적 흡착을 이용한

전극재료로서 적당한 것으로 평가되었다.

- 2) 전기이중층의 형성으로 인한 capacitance의 변화는 첨가물인 PVDF 접합제의 비율에 따라 변하였으며 5 wt.%의 첨가비율에서 가장 높은 capacitance가 나타났다.

참 고 문 헌

- 1) M. Winter, R. J. Brodd, "What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?", Chem. Rev., Vol. 104, 2004, pp. 4245-4269.
- 2) 김종휘, "전기화학 커패시터", Journal of the Korean Electrochemical Society, Vol. 10, No. 1, 2007, pp. 36-42.
- 3) E. Frackowiaka, F. Beguin, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors", Carbon, Vol. 39, 2001, pp. 937-950.
- 4) C. Kim, J. -S. Kim, S. -J. Kim, W. -J. Lee and K. -S. Yanga, "Supercapacitors Prepared from Carbon Nanofibers Electrospun from Polybenzimidazol", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 151, No. 5, 2004, pp. A769-A773.
- 5) S. -H. Yoon, S. Lim, Y. Song, Y. Ota, W. Qiao, A. Tanaka, I. Mochida, "KOH activation of carbon nanofibers", Carbon, Vol. 42, 2004, pp. 1723-1729.
- 6) 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, pp. H7-H10.
- 7) 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, pp. 38-42.
- 8) S. -U. Kim, K. -H. Lee, "Carbon Nanofiber Composites for the Electrodes of Electrochemical Capacitors", Chemical Physics letters, Vol. 400, No. 1-3, 2004, pp. 253-257.
- 9) 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, pp. 1216-1218.
- 10) 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, pp. 51-55.
- 11) C. Kim, S. -H. Park, W. -J. Lee, K. -S. Yang, "Characteristics of supercapacitor electrodes of PBI-based carbon nanofiber web prepared by electrospinning", Electrochimica Acta, Vol. 50, 2004, pp. 877-881.
- 12) S. Lee, T.-R. Kimb, A. Ogale, M.-S. Kim, "Surface and structure modification of carbon nanofibers", Synthetic Metals, Vol. 157, 2007, pp. 644-650.