

가교한 PI/PVDF 블렌드로부터 유도된 탄소 나노섬유 전극의 에너지 저장 특성

이도근 · 류경범 · 정경혜[†]

대구가톨릭대학교 신소재화학공학과

(2021년 7월 22일 접수, 2021년 9월 6일 수정, 2021년 9월 10일 채택)

Energy Storage Performance of Carbon Nanofiber Electrodes Derived from Crosslinked PI/PVDF Blends

Do Geun Lee, Gyeong Beom Ryoo, and Kyung-Hye Jung[†]

School of Advanced Materials and Chemical Engineering, Daegu Catholic University, Gyeongsan, Gyeongbuk 38430, Korea

(Received July 22, 2021; Revised September 6, 2021; Accepted September 10, 2021)

초록: 슈퍼커패시터는 전극과 전해질 계면의 이온 접촉으로 에너지를 저장하기 때문에 전극의 표면적과 다공성이 에너지 저장 특성을 결정하는 주요 요인이다. 전극 물질로 탄소 나노섬유(CNF)가 많이 연구되고 있는데, 주로 전구체 고분자를 전기방사하고 열 처리하여 합성한다. 본 연구에서는 전구체 고분자의 화학 구조 조절을 통하여 탄소 나노섬유의 에너지 저장 특성을 개선하였다. 방향족 폴리이미드(PI)와 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 블렌드를 전구체로 사용하였고, 열처리 전 가교 처리를 하여 표면 특성을 개선하였다. 코인 셀을 조립하여 전기화학적 특성을 평가한 결과, 가교한 PI/PVDF로 합성한 CNF전극의 비정전용량이 322 F/g(10 mV/s), 에너지 밀도가 11.6 Wh/kg(0.5 A/g)로 가교를 하지 않은 전극 대비 높은 에너지 저장 특성을 보였다.

Abstract: Supercapacitor stores energy through the interfacial contact of ions between electrodes and electrolytes; thus, the surface area and porosity of electrode materials are critical to determining the energy performance of the supercapacitor. Carbon nanofibers (CNFs) have been widely investigated as supercapacitor electrodes, which are generally synthesized by thermal treatment of electrospun precursor polymer nanofibers. In this study, the energy storage performance of CNFs was improved by modifying the chemical structures of precursor polymers. A blend of aromatic polyimide (PI) and polyvinylidene fluoride (PVDF) was chosen as a precursor and it was crosslinked before thermal treatment to improve the surface properties. Electrochemical properties were measured by assembling coin cells, and CNF electrodes derived from crosslinked PI/PVDF exhibited a specific capacitance of 322 F/g (10 mV/s) and energy density of 11.6 Wh/kg (0.5 A/g), which showed significantly higher energy storage properties than those of non-crosslinked one.

Keywords: supercapacitors, carbon nanofibers, crosslinking, polyimide, polyvinylidene fluoride.

서 론

슈퍼커패시터(super capacitor)는 에너지 저장 장치 중 하나로 배터리(battery)와 달리 전극 표면의 이온들의 흡·탈착에 의해 충·방전이 이루어져 배터리에 비해 충·방전 속도가 매우 빠르고 전력 밀도(power density)가 높으며 우수한 사이클 안정성을 보이지만, 에너지 밀도(energy density)가 떨어진다는 단점이 있다.¹⁻³ 이러한 특성으로 인해 소형전자기기부터 신재생 에너지 전력 저장, 전기 자동차 등 다양한 분야에 적용되고 있다.

슈퍼커패시터는 그 에너지 저장 원리에 따라 전기 이중층 커패시터(electric double layer capacitor, EDLC), 슈도커패시터(pseudocapacitor), 하이브리드 커패시터(hybrid capacitor)로 나누어 진다.^{4,5} EDLC의 경우 전극과 전해질의 계면에서 이온이 만나 충전이 이루어지는데, 주로 활성탄, 탄소 나노재료와 같은 다공성 탄소가 전극으로 활용 가능하다. 슈도커패시터는 산화·환원반응을 통해 전하를 저장하는데, EDLC에 비해 높은 비정전용량(specific capacitance)과 에너지 밀도를 가지지만 사이클 안정성은 다소 떨어진다는 단점이 있다. EDLC와 슈도커패시터의 혼합 형태가 하이브리드 커패시터로 탄소와 산화금속 또는 전도성 고분자 복합재료가 전극으로 사용되고 있고, 높은 비정전용량, 에너지 밀도와 함께 안정한 사이클 특성을 나타낸다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
khjung@cu.ac.kr, ORCID[®]0000-0001-9437-3411
©2021 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

슈퍼커패시터용 전극 물질로 많이 연구되고 있는 탄소 나노섬유(carbon nanofibers, CNF)는 크게 두 가지 방법으로 합성이 가능한데, 전기방사(electrospinning)한 고분자 나노섬유를 열처리하여 만드는 방법과 화학 증기 증착법(chemical vapor deposition, CVD)으로 합성할 수 있다.^{6,7} 그 중 전기방사 나노섬유를 이용하는 경우, 전구체(precursor)로 사용되는 고분자의 구조와 특성에 따라 CNF의 특성 조절이 가능하다. 전구체 고분자로는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN)이 많이 사용되고 있는데, 복합재료를 만들기 쉬운 전기방사법 특성을 이용하여 다양한 물질을 섞어서 에너지 저장 특성이 높은 CNF 전극을 만들 수 있다. 예를 들면, PAN 대비 열안정성이 떨어지는 저분자 혹은 고분자 물질들을 섞은 후 열처리하면 희생물질들이 열분해 되면서 CNF 표면에 기공을 남겨 에너지 저장 특성이 개선되는 것을 확인할 수 있다. 희생물질에는 폴리락트산(poly-lactic acid, PLA), 폴리(메틸 메타크릴레이트) {poly(methyl methacrylate), PMMA} 등이 있다.⁸⁻¹² 또한 PAN을 기반으로 한 공중합체(copolymer) 또한 효과적인 다공성 CNF의 전구체로 보고되고 있다.¹³⁻¹⁵ 이러한 희생물질이나 공단량체(comonomer)가 첨가됨에 따라 PAN의 높은 결정성을 방해하여 가공성이 높아지는 효과도 있다고 알려져 있다.¹⁶

PAN 이외에도 방향족 폴리아미드(polyimide, PI) 또한 열안정성이 우수하여 CNF 전구체로 연구되고 있다. 그 중에서도 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride(6FDA) 계열의 PI는 부피가 큰 플루오린(fluorine)으로 인해 높은 자유부피(free volume)를 가지고 이로 인해 열처리 후 높은 다공성을 가지는 CNF를 만들 수 있다고 보고되었다.¹⁷ 또다른 전구체 고분자로 알려진 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole, PBI)이나 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF)와 블렌딩(blending)하여 높은 에너지 저장 특성을 보이는 CNF를 제작할 수 있음이 보고된 바 있다.^{18,19}

전기방사한 나노섬유를 탄화 전 혹은 후에 표면 처리하여 높은 다공성을 가지는 CNF를 얻을 수 있다. 예를 들면, 가교(crosslinking)는 고분자 구조를 변형하여 물성을 조절할 수 있는 대표적인 방법 중 하나로 이를 이용하여 전구체 고분자의 구조를 개선할 수 있다.²⁰ 아민(amine) 계열의 가교제(crosslinker)를 이용하여 PI 나노섬유를 표면 가교하면 이미드 그룹의 일부가 열안정성이 다소 떨어지는 아미드(amide)가 되어 열처리 중에 분해되어 표면에 높은 다공성을 형성할 수 있음이 보고 되었다. 탄화 후 표면 처리로 가장 많이 사용하는 방법은 활성화(activation)로, 합성한 CNF를 고온에서 다양한 활성화 기체를 도입하여 추가적으로 표면적과 다공성을 높이는 과정인데, 활성화 기체로는 증기, 암모니아(ammonia), 이산화탄소(carbon dioxide), 강산, 강염기 등이 사용될 수 있다.^{8,21} 이와 같이 다양한 전구체 고분자의 활용, CNF의 전·후처리 과정 도입 등을 통하여 CNF의 표면적과

다공성을 높혀 에너지 저장 특성을 개선하고자 하는 많은 연구들이 이루어져 오고 있다.

본 연구는 비표면적과 다공성이 높은 CNF 전극을 제작하기 위하여 두 가지 전략인 전구체 고분자 블렌딩과 표면 가교를 도입하고자 한다. 전구체로 방향족 PI와 PVDF를 선정하였고, 전기방사 후 표면 처리한 후 열처리하여 CNF를 제작하였다. 가교 처리에 따른 화학 구조 변화, 열안정성, 탄소 미세 결정 구조 및 표면 특성을 확인하고, 코인셀 형태로 조립하여 슈퍼커패시터의 전극으로써 성능을 평가하였다.

실 험

CNF의 제조. 방향족 폴리아미드로 사용된 6FDA-durene은 6FDA와 2,3,5,6-tetramethyl-1,3-phenyldiamine(durene-diamine)를 이용하여 만든 폴리아믹산(polyamic acid)을 이미드화(imidization)하여 합성하였다.²² 합성에 사용한 6FDA, durene-diamine, anhydrous dimethyl acetamide, triethylamine, ethylene diamine(EDA)는 Tokyo Chemical Industry에서 구입하였고, acetic anhydride는 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. PVDF ($M_w=180000$)는 Sigma-Aldrich에서 구입하였다.

선행 연구에서 가장 높은 에너지 특성을 보인 비율인 6FDA-durene:PVDF(9:1)를 1-methyl-2-pyrrolidinone(NMP, Tokyo Chemical Industry Co.)에 녹여 16 wt%의 용액을 준비하였다.²³ 전기방사 시스템(ESR100, eS-robot®, NanoNC, Seoul, Korea)을 이용하여 9-15 kV 전압 조건에서 전구체 고분자 블렌드 나노섬유를 제작하였다. 가교를 위하여 제작한 나노섬유를 상온에서 EDA 증기가 확산되어 있는 데시케이터(desiccator) 내에 고정시켜 표면 가교를 진행하였다. 가교 시간을 최적화하기 위하여 전기화학적 특성을 평가해본 결과 3분 동안 가교 시킨 샘플이 가장 우수한 특성을 보여, 가교 시간을 3분으로 고정하였다.

표면 가교한 PI/PVDF 나노섬유를 박스형 전기로(FX-05, Daihan Scientific Co., Wonju, Korea)에서 공기 중에 350 °C에서 2시간 안정화하고, 튜브형 전기로(FT-860.3, Daihan Scientific)를 이용하여 질소 하에 800 °C에서 30분 동안 탄화하여 CNF를 얻었다.

CNF의 특성 분석. 가교 처리를 통한 화학 구조의 변화를 확인하기 위하여 attenuated total reflectance Fourier transform infrared(ATR-FTIR, 4100, Jasco, Easton, MD, USA)를 측정하였다. 전구체 고분자의 열안정성 확인을 위해 thermogravimetric analysis(TGA, DTA-60, DSC-60, Shimadzu, Tokyo, Japan)를 이용하였는데, 10 °C/min의 속도로 800 °C까지 측정하였다. 탄화 전후 나노섬유의 표면은 scanning electron microscopy(SEM)로 확인하였고, 샘플은 SU8220(Hitachi, Tokyo, Japan)를 이용하여 금으로 코팅한 후 측정하였다. 탄화 후 탄소 미세결정을 확인하기 위해서 라만 분광법(Raman

spectroscopy, Renishaw, UK)을 이용하였다.

합성한 CNF 전극의 표면 특성은 Quantachrome(Autosorb-iQ & Quadrasorb SI, Quantachrome, Boynton Beach, FL, USA)에서 질소 흡·탈착 측정을 통해 확인하였다. Brunauer-Emmett-Teller(BET) 방정식을 사용하여 질소 흡착 등온선으로부터 비표면적을 계산하고, density functional theory(DFT) 법을 사용하여 기공 크기 분포를 계산하였다.

CNF 전극의 전기화학적 특성 평가. 슈퍼커패시터의 전극으로써의 특성을 평가하기 위해 WBCS3000S(Wonatech, Seoul, Korea)를 이용하여 cyclic voltammetry(CV)와 galvanostatic 충방전 특성을 평가하였다. 이를 위하여 CR2032 타입의 코인 셀(coin cell, MTI Corporation, Richmond, CA, USA)을 조립하였는데, 제작한 CNF를 별도의 처리 없이 바로 전극으로 사용하였다. 코인셀 조립을 위해 유리섬유필터(GE Healthcare Life, Marlborough, MA, USA)를 분리막으로, 6 M의 수산화칼륨(KOH, Sigma-Aldrich)를 전해질로 사용하였다.

비정전용량(specific capacitance, C_{sp} , F/g)은 CV 결과를 이용하여 $C_{sp} = (4/m)(I/v)$ 로 계산하였다. 이때, m 은 양전극의 질량(g), I 는 방전 전류(A), v 는 스캔 속도(V/s)를 의미한다.

Galvanostatic 충방전 시험은 1.0-0 V의 전압 범위에서 0.5-6 A/g 방전 전류 밀도로 진행하였다. 이를 이용하여 에너지 밀도(Wh/kg)는 $E = I_d t_d V / 2m$ 로 출력 밀도(kW/kg)는 $P = E / t_d$ 로 계산하였다. 이 때 I_d 는 방전 전류(A)를, t_d 는 방전 시간(s)을, V 는 전압의 범위(V)를 의미한다. 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectra, EIS)은 PEC-L01(Peccek, Japan)를 이용하여 진동수 범위 100 kHz/0.1 Hz, 진폭 0.01 V 조건에서 측정하였다.

결과 및 토론

가교로 인한 화학 구조의 변화. 전기방사한 PI/PVDF 나노섬유를 EDA 증기를 이용하여 표면 가교를 하고, 이에 따른 화학적 변화를 ATR-FTIR 분광법을 통해 관찰하였다. Figure 1(a)에서 볼 수 있듯 가교 처리를 하지 않은 블렌드에서는 이미드의 C=O 대칭(1725 cm^{-1})과 비대칭(1785 cm^{-1}), C-N(1356 cm^{-1}) 결합 스트레칭이 확인되었다. PVDF의 결합은 확인하기 어려웠으나 이는 10%의 적은 함량 때문인 것으로 판단된다. Figure 1(b)의 가교 처리를 한 경우, 그림과 같이 이미드가 EDA의 아민에 의해 아미드가 되면서, 아미드의 C=O 결합(1680 cm^{-1})과 C-N 결합(1525 cm^{-1})의 스트레칭이 나타난다. 또한, 6FDA의 C-F 결합(1255 cm^{-1})은 가교 처리에 따른 변화가 없음을 볼 수 있다. 기존의 EDA를 사용하여 상온에서 폴리이미드를 가교한 연구에서도 위와 유사한 결과를 보였다.^{20,24,25}

또한 안정화 후 화학 구조의 변화를 확인하고 Figure 1(c)에 나타내었다. 안정화로 인하여 이미드의 C-N 결합과 아미드의 C=O 결합 피크의 강도가 다소 줄어들었음을 확인할 수 있었다.

다공성 CNF의 열안정성. 전구체 고분자의 열안정성을 확인하기 위하여 전기방사한 PI/PVDF 나노섬유의 TGA를 측정하여 Figure 2에 나타내었다. PVDF의 분해온도는 350 $^{\circ}C$

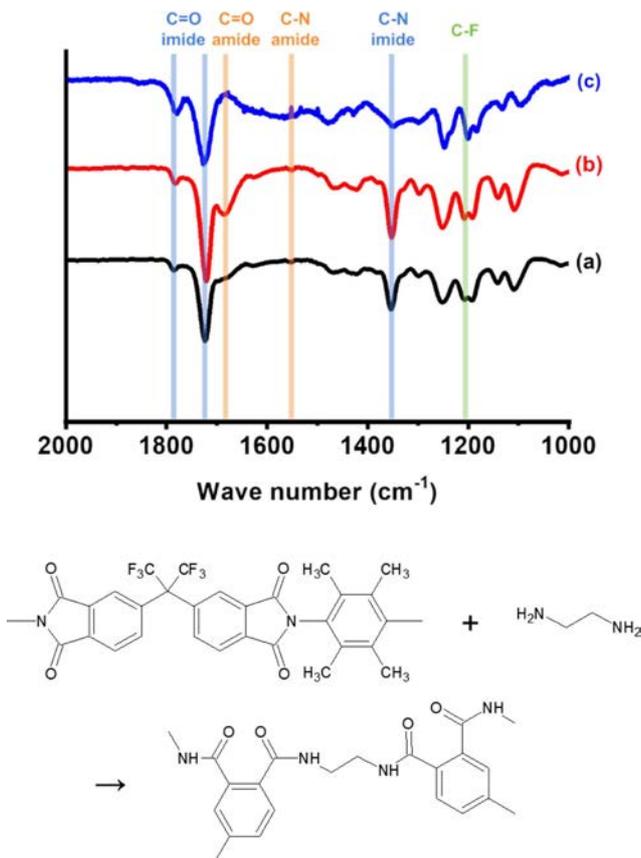


Figure 1. Fourier transform infrared spectra of (a) PI/PVDF; (b) crosslinked; (c) crosslinked and stabilized PI/PVDF.

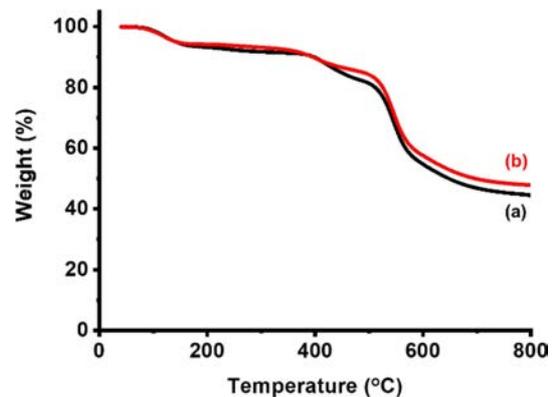


Figure 2. Thermogravimetric analysis of (a) PI/PVDF; (b) cross-linked PI/PVDF.

로 알려져 있지만 상대적으로 열안정성이 높은 방향족 PI와 블렌드하여 좀 더 높은 온도인 400 °C 근처에서 분해가 시작되는 것을 확인할 수 있다.^{26,27} 550 °C 근처에서 PI 내의 이미드의 카보닐(carbonyl) 기가 분해되기 시작하여 PI의 분해가 관찰되었다.²⁸ EDA를 이용하여 3분간 가교 처리 후에도 이와 같은 거동은 큰 차이가 없는 것으로 보인다. 또한, 800 °C에 도달했을 때 가교 처리를 하지 않은 PI/PVDF가 45%, 가교한 PI/PVDF가 47%로 유사한 잔량을 보였다. 기존의 연구에서 6FDA-durene만을 가교하여 열처리한 경우에도 가교하지 않은 시료와 유사한 열거동 및 잔량을 나타내어, 가교 후에도 탄소 전구체로써 사용이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.²⁰

다공성 CNF의 형상 관찰. 전기방사한 나노섬유와 탄화한 나노섬유의 표면 형상(morphology)을 SEM를 통하여 Figure 3와 같이 확인하였다. PI/PVDF(9:1) 블렌드를 NMP 녹여 만든 16 wt% 용액을 전기방사한 결과 Figure 3(a)와 같이 약 910 nm 직경의 균일한 나노섬유 구조를 가짐을 확인할 수 있었다. EDA에 표면 가교를 3분 진행한 PI/PVDF 나노섬유는 Figure 3(b)에서 보듯이 평균 직경이 895 nm로 가교 처리에 따라 직경이 약간 감소함을 보였다. 탄화 후에는 가교 처리를 안 한 경우 780 nm, 가교 처리를 한 경우 640 nm의 평균 직경을 보여, 열처리에 의한 직경이 다소 감소하였으나 열에 의한 분해나 손상 없이 나노섬유 구조가 잘 유지됨을 확인할 수 있었다. 전구체 고분자를 탄화시켜 탄소 소재를 합성하는 경우, 고온에서 탄화하기 전 300-400 °C의 공기 중에서 안정화 과정을 거치는데 이 과정 중에 고분자 사슬은 열가교되어 고리화되면서 고온의 탄화 조건에서 분해되지 않고 견딜 수 있는 구조가 된다.⁷ SEM 결과를 통해 안정화 과정에 의해 전구체 고분자의 구조가 열적으로 안정화되어 열분해 없이 CNF를 제작할 수 있음을 확인하였다.

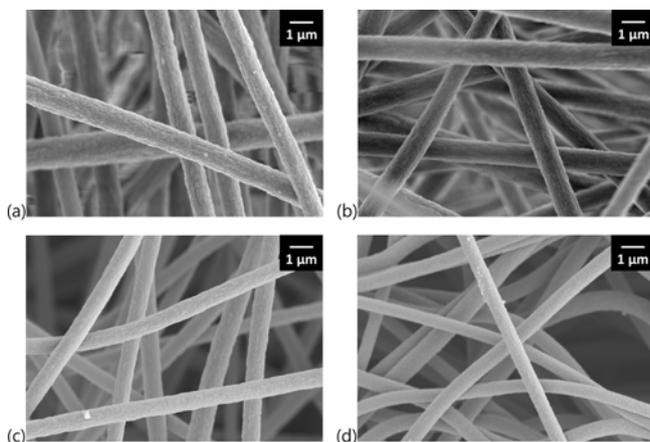


Figure 3. Surface morphology of (a) as-spun PI/PVDF; (b) as-spun crosslinked PI/PVDF; (c) carbonized PI/PVDF; (d) carbonized crosslinked-PI/PVDF nanofibers.

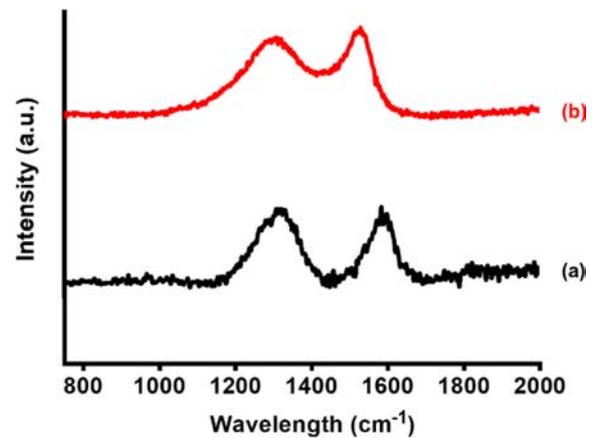


Figure 4. Raman spectra of (a) CNFs derived from PI/PVDF; (b) CNFs derived from crosslinked PI/PVDF.

다공성 CNF의 탄소 미세결정 구조. 탄화한 PI/PVDF 나노섬유들의 탄소 미세결정 구조는 라만 분광법을 이용하여 Figure 4과 같이 확인하였다. 가교 처리를 한 것과 하지 않은 것 모두 1350 cm^{-1} 부근에서 D-밴드를, 1600 cm^{-1} 부근에서 G-밴드를 나타내었다. D-밴드는 무정형 탄소(disordered carbon)를, G-밴드는 흑연 구조의 탄소(graphitic carbon)가 존재함을 나타낸다. 따라서, 열처리 과정을 통하여 두 샘플 모두 성공적으로 탄소 구조로 변환됨을 확인할 수 있었다. 두 피크의 면적비인 I_D/I_G 를 측정된 결과, 가교하지 않은 샘플이 1.7, 가교한 샘플이 2.2로 가교하여 탄화시킨 CNF가 무정형 탄소의 비율이 더 높았다. 이와 같은 결과는 6FDA-durene만으로 합성하여 가교한 CNF에서도 유사하게 나타났다.²⁰ I_D/I_G 값이 탄화한 PI 나노섬유가 1.5, 가교하여 탄화한 PI 나노섬유가 1.7로 가교한 샘플이 무정형 탄소의 비율이 높았는데, 이는 가교로 인해 고분자 사슬 간의 움직임이 제한되면서 결정성 탄소의 형성에 영향을 미친 것으로 사료된다.

다공성 CNF 전극의 표면 특성. 합성한 CNF의 전극으로서 중요한 특성인 비표면적과 다공성을 측정하였고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 가교한 PI/PVDF를 열처리하여 합성한 CNF가 비표면적이 1697 m^2/g 으로 가교 처리를 하지 않고 합성한 CNF 대비 높은 값을 보였다. 총 기공 부피(total pore volume, TPV) 또한 0.732 cm^3/g 로 가교 처리를 통해 높

Table 1. Surface Properties of CNFs Derived from Non-treated and Crosslinked PI/PVDF

	SSA ^a (m^2/g)	TPV ^b (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)
PI/PVDF	1559	0.684	0.565	0.119
Crosslinked PI/PVDF	1696	0.732	0.597	0.135

^aSSA: specific surface area. ^bTPV: total pore volume, V_{micro} : micro-pore (2 nm) volume, V_{meso} : meso-pore (2-50 nm) volume.

은 기공도를 얻을 수 있음을 확인하였다. 또한 메조 크기의 기공이 0.135 cm³/g로 총 기공의 18%가 2 nm 이상의 기공을 가짐을 확인할 수 있었다.

다공성 CNF 전극의 CV. 합성한 다공성 CNF 전극의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 6 M의 KOH를 전해질로 하고 탄화한 PI/PVDF 나노섬유 전극을 별도의 처리 없이 양쪽 전극으로 하여 코인 셀을 조립하였다. Figure 5는 제작한 CNF 전극의 스캔 속도 10-100 mV/s에서의 CV 결과를 보여주고 있다. 가교한 것과 하지 않은 것 모두 산화-환원 피크가 없는 사각형 형태의 전형적인 EDLC의 CV 그래프 모양을 보여주고 있고, 스캔 속도가 증가함에 따라 전해질 이온과 전극 표면 및 기공(pore)과의 상호 작용이 제한되어 낮은 비정적 용량값을 가졌다.²⁹ 가교 처리에 따른 에너지 저장 특성을 확인한 결과, 가교 후 탄화시킨 전극이 10 mV/s 조건에서 332 F/g으로 가교를 하지 않은 전극(283 F/g) 대비 현저히 높은 비정전용량 값을 나타내었다. 6FDA-durene만으로 가교 처리를 한 기존의 연구에서도 10 mV/s 조건에서 처리 전이 205 F/g, 처리 후가 301 F/g으로 가교 처리에 따른 비정전용량 값의 증가를 확인할 수 있었다.²⁰

사이클 안정성 확인을 위하여 비정전용량 유지율을 측정하여 Figure 6에 나타내었다. 두 전극 모두 5000회 사이클에서 92% 이상의 유지율을 보였고, 가교를 시켜 탄화한 전극이 95%로 더 높은 유지율을 나타내었다. 제작한 CNF 전극이 슈

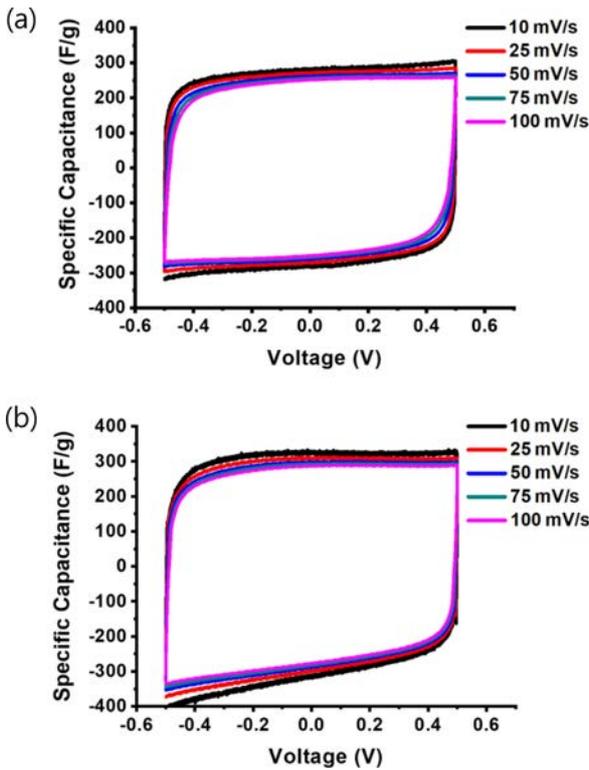


Figure 5. Cyclic voltammograms of (a) CNFs derived from PI/PVDF; (b) CNFs derived from crosslinked PI/PVDF.

퍼커패시터 중 EDLC의 가장 큰 장점 중 하나인 높은 사이클 안정성을 가짐을 확인할 수 있었다.

다공성 CNF 전극의 총방전 특성. Figure 7은 다공성 CNF 전극의 galvanostatic 방전 그래프를 보여주고 있다. 가교 처리를 한 CNF 전극이 긴 방전 시간을 보였고, 그 결과 0.5 A/g 전류밀도에서 가교 처리를 한 것의 에너지 밀도가 11.6

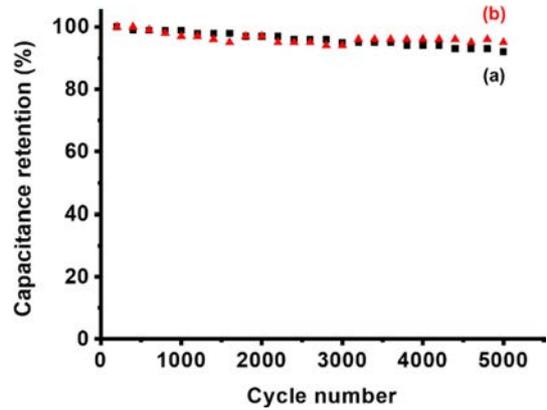


Figure 6. Cyclic performance at 100 mV/s of (a) CNFs derived from PI/PVDF; (b) CNFs derived from crosslinked PI/PVDF.

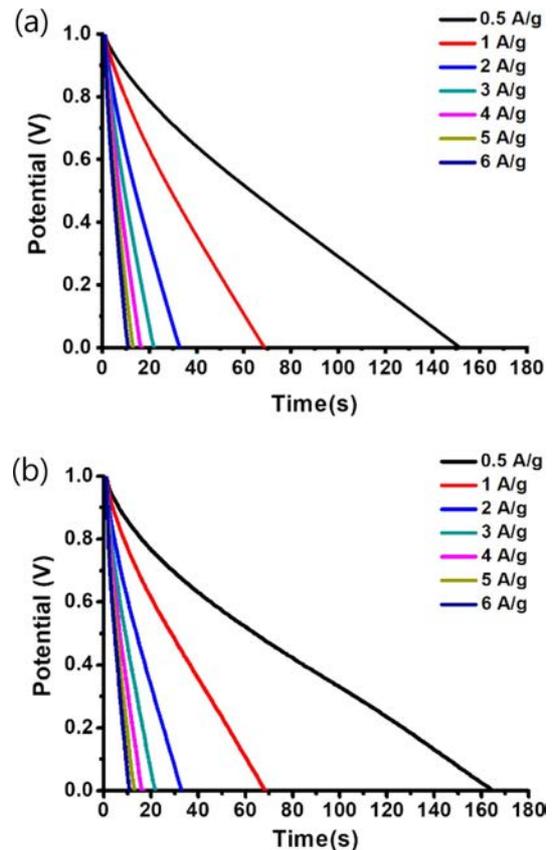


Figure 7. Galvanostatic discharge curves of (a) CNFs derived from PI/PVDF; (b) CNFs derived from crosslinked PI/PVDF with different current densities.

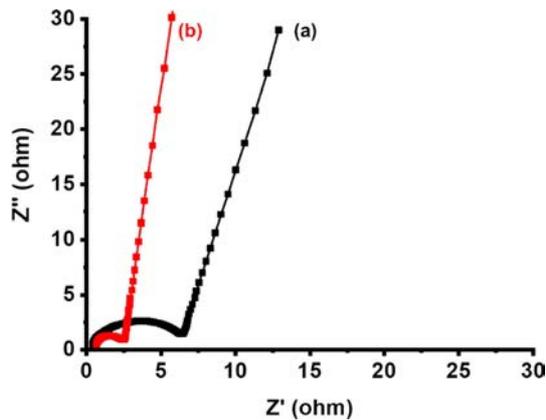


Figure 8. Electrochemical impedance spectra of (a) CNFs derived from PI/PVDF; (b) CNFs derived from crosslinked PI/PVDF.

Wh/kg, 가교 처리를 하지 않은 것이 10.6 Wh/kg으로 눈에 띄는 차이를 보였다.

슈퍼커패시터는 배터리와 달리 전극과 전해질의 계면, 즉 전극의 표면에서 전하의 저장이 일어난다. EDLC는 다공성 탄소 전극과 전해질의 계면에서의 접촉이 중요하기 때문에 탄소 전극의 표면적 및 다공성을 높이는 연구가 많이 이루어지고 있다. 슈도커패시터나 하이브리드 커패시터 또한 전극 표면에서의 산화·환원 반응이 에너지 저장 특성을 결정하기 때문에 그 표면 특성은 매우 중요하다.

이전 연구에서 6FDA-durene은 단일 전구체로써 기존에 많이 연구되어 왔던 PAN이나 PBI보다 뛰어난 에너지 저장 특성을 보임을 확인하였다.¹⁷ 또한, 6FDA-durene을 가교한 결과 비표면적이 13%, 총 기공부피가 17% 증가하여 그 결과 에너지 밀도가 11.1 Wh/kg으로 가교하지 않은 CNF 전극 대비 34% 높은 값을 나타냄을 확인하였다.²⁰ 본 연구에서는 PVDF를 이용하여 블렌드를 제조하고 가교 처리를 함으로써 더 높은 에너지 저장 특성을 확보할 수 있었다.

다공성 CNF 전극의 EIS. 다공성 CNF 전극의 내부 저항을 확인하기 위하여 조립한 코인 셀을 이용하여 EIS를 측정하고, 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. X축의 반원의 크기는 전극 고유의 저항과 전극/집전체(current collector)의 계면 저항의 합을 나타낸다.^{2,30} 가교를 한 샘플이 더 작은 반원의 크기를 나타내었고, 그 결과 전하 전달 저항(charge-transfer resistance, R_{ct}) 값이 가교를 하지 않은 샘플이 3.25 Ω/cm , 가교를 한 샘플이 0.85 Ω/cm 로 가교 처리가 전극의 내부 저항을 줄이는데 큰 효과를 보임을 확인할 수 있었다. 이는 가교 처리가 전극의 표면적을 넓히고 전해질 이온과의 접촉을 용이하게 하여 낮은 저항 값을 보이는 것으로 판단된다.^{19,20,23,31,32}

본 연구에서 두가지 전략인 블렌드의 적용, 표면 가교 처리를 이용하여 높은 비정전용량, 에너지 밀도를 가지는 CNF 전극을 합성하였다. 이렇게 합성한 CNF 전극은 EDLC 전극

뿐만 아니라, 산화 금속이나 전도성 고분자와 함께 복합재료로 합성하여 다양한 종류의 슈퍼커패시터 전극 물질로도 적용이 가능하여 연구 결과의 확대가 기대된다.

결론

본 연구에서는 6FDA 계열의 PI와 PVDF를 블렌드한 후 표면 가교 처리를 통해 CNF 전극을 제작하였다. 아민 계열의 가교제를 사용하여 가교 처리한 결과 이미드 결합이 이미드 결합으로 전환됨을 FTIR로 확인하였다. TGA를 통해서 가교 전·후에 유사한 열 안정성을 가짐을 확인하였고, 라만 분광법에서는 가교 처리를 하여 합성한 CNF가 무정형 탄소의 비율이 다소 높음이 관찰되었다. 또한 가교 처리를 통해 더 높은 비표면적과 다공성을 얻을 수 있었다. 코인 셀 조립을 통해 전기화학적 특성을 평가한 결과, 가교 처리를 하여 합성한 CNF가 처리하지 않은 샘플 대비 현저히 높은 비정전용량, 에너지 밀도를 보여 슈퍼커패시터의 전극으로써 우수한 성능을 보임을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 대구가톨릭대학교 학술연구비(2019102220191022)의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- Pandolfo, A. G.; Hollenkamp, A. F. Carbon Properties and Their Role in Supercapacitors. *J. Power Sources* **2006**, *157*, 11-27.
- Pell, W. G.; Conway, B. E.; Adams, W. A.; de Oliveira, J. Electrochemical Efficiency in Multiple Discharge Recharge Cycling of Supercapacitors in Hybrid EV Applications. *J. Power Sources* **1999**, *80*, 134-141.
- Sharma, P.; Bhatti, T. A Review on Electrochemical Double-layer Capacitors. *Energ. Convers. Manage.* **2010**, *51*, 2901-2912.
- Mohapatra, S.; Acharya, A.; Roy, G. The Role of Nanomaterial for the Design of Supercapacitor. *Lat. Am. J. Phys. Educ.* **2012**, *6*, 380-384.
- Dubal, D. P.; Ayyad, O.; Ruiz, V.; Gomez-Romero, P. Hybrid Energy Storage: The Merging of Battery and Supercapacitor Chemistries. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1777-1790.
- Feng, L.; Xie, N.; Zhong, J. Carbon Nanofibers and Their Composites: A Review of synthesizing, properties and applications. *Materials* **2014**, *7*, 3919-3945.
- Lee, S.; Kim, J.; Ku, B.-C.; Kim, J.; Joh, H.-I. Structural Evolution of Polyacrylonitrile Fibers in Stabilization and Carbonization. *Adv. Chem. Engineer. Sci.* **2012**, *2*, 275-282.
- Jung, K.-H.; Ferraris, J. P. Preparation of Porous Carbon Nanofibers Derived from PBI/PLLA for Supercapacitor Electrodes. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 425708.
- Abeykoon, N. C.; Bonso, J. S.; Ferraris, J. P. Supercapacitor Performance of Carbon Nanofiber Electrodes Derived from

- Immiscible PAN/PMMA Polymer Blends. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 19865-19873.
10. Kim, C.; Jeong, Y. I.; Ngoc, B. T. N.; Yang, K. S.; Kojima, M.; Kim, Y. A.; Endo, M.; Lee, J. W. Synthesis and Characterization of Porous Carbon Nanofibers with Hollow Cores Through the Thermal Treatment of Electrospun Copolymeric Nanofiber Webs. *Small* **2007**, *3*, 91-95.
 11. Peranathan, S.; Bonso, J. S.; Ferraris, J. P. Supercapacitors Utilizing Electrodes Derived from Polyacrylonitrile Fibers Incorporating Tetramethylammonium Oxalate as a Porogen. *Carbon* **2016**, *106*, 20-27.
 12. Hwang, H.; Chae, D. W.; Eom, Y. Controlling Internal Pore Structure of Porous Carbon Nanofibers Based on the Miscibility between Polyacrylonitrile Matrix and Sacrificial Polymers. *Polym. Korea* **2021**, *45*, 228-235.
 13. Jung, K.-H.; Deng, W.; Smith Jr, D. W.; Ferraris, J. P. Carbon Nanofiber Electrodes for Supercapacitors Derived from New Precursor Polymer: Poly(acrylonitrile-co-vinylimidazole). *Electrochem. Commun.* **2012**, *23*, 149-152.
 14. Jung, K.-H.; Kim, S. J.; Son, Y. J.; Ferraris, J. P. Fabrication of Carbon Nanofiber Electrodes Using Poly(acrylonitrile-co-vinylimidazole) and Their Energy Storage Performance. *Carbon Lett.* **2019**, *29*, 177-182.
 15. Abeykoon, N. C.; Mahmood, S. F.; Yang, D. J.; Ferraris, J. P. Electrospun Poly(acrylonitrile-co-itaconic Acid) as a Porous Carbon Precursor for High Performance Supercapacitor: Study of the Porosity Induced by *in situ* Porogen Activity of Itaconic Acid. *Nanotechnology* **2019**, *30*, 435401.
 16. Deng, W.; Lobovsky, A.; Iacono, S. T.; Wu, T.; Tomar, N.; Budy, S. M.; Long, T.; Hoffman, W. P.; Smith Jr, D. W. Poly(acrylonitrile-co-1-vinylimidazole): A New Melt Processable Carbon Fiber Precursor. *Polymer* **2011**, *52*, 622-628.
 17. Jung, K.-H.; Panapitiya, N.; Ferraris, J. P. Electrochemical Energy Storage Performance of Carbon Nanofiber Electrodes Derived from 6FDA-durene. *Nanotechnology* **2018**, *29*, 275701.
 18. Abeykoon, N. C.; Garcia, V.; Jayawickramage, R. A.; Perera, W.; Cure, J.; Chabal, Y. J.; Balkus, K. J.; Ferraris, J. P. Novel Binder-free Electrode Materials for Supercapacitors Utilizing High Surface Area Carbon Nanofibers Derived from Immiscible Polymer Blends of PBI/6FDA-DAM: DABA. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 20947-20959.
 19. Jung, K.-H.; Ferraris, J. P. Preparation and Electrochemical Properties of Carbon Nanofibers Derived from Polybenzimidazole/Polyimide Precursor Blends. *Carbon* **2012**, *50*, 5309-5315.
 20. Kim, S. J.; Son, Y. J.; Jeon, B.; Han, Y. S.; Kim, Y.-J.; Jung, K.-H. Surface Crosslinking of 6FDA-durene Nanofibers for Porous Carbon Nanofiber Electrodes in Electrochemical Double Layer Capacitors. *Nanotechnology* **2020**, *31*, 215404.
 21. Tavanai, H.; Jalili, R.; Morshed, M. Effects of Fiber Diameter and CO₂ Activation Temperature on the Pore Characteristics of Polyacrylonitrile Based Activated Carbon Nanofibers. *Surf. Interface Anal.* **2009**, *41*, 814-819.
 22. Kanehashi, S.; Nakagawa, T.; Nagai, K.; Duthie, X.; Kentish, S.; Stevens, G. Effects of Carbon Dioxide-induced Plasticization on the Gas Transport Properties of Glassy Polyimide Membranes. *J. Membr. Sci.* **2007**, *298*, 147-155.
 23. Lee, D. G.; Lee, B. C.; Jung, K.-H. Preparation of Porous Carbon Nanofiber Electrodes Derived from 6FDA-Durene/PVDF Blends and Their Electrochemical Properties. *Polymers* **2021**, *13*, 720.
 24. Wijenayake, S. N.; Panapitiya, N. P.; Versteeg, S. H.; Nguyen, C. N.; Goel, S.; Balkus Jr, K. J.; Musselman, I. H.; Ferraris, J. P. Surface Cross-linking of ZIF-8/Polyimide Mixed Matrix Membranes (MMMs) for Gas Separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 6991-7001.
 25. Shao, L.; Lau, C.-H.; Chung, T.-S. A Novel Strategy for Surface Modification of Polyimide Membranes by Vapor-phase Ethylenediamine (EDA) for Hydrogen Purification. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 8716-8722.
 26. Liao, C.; Zhao, J.; Yu, P.; Tong, H.; Luo, Y. Synthesis and Characterization of SBA-15/Poly(vinylidene fluoride)(PVDF) Hybrid Membrane. *Desalination* **2010**, *260*, 147-152.
 27. Ouyang, Z.-W.; Chen, E.-C.; Wu, T.-M. Thermal Stability and Magnetic Properties of Polyvinylidene Fluoride/Magnetite Nanocomposites. *Materials* **2015**, *8*, 4553-4564.
 28. Inagaki, M.; Ohta, N.; Hishiyama, Y. Aromatic Polyimides as Carbon Precursors. *Carbon* **2013**, *61*, 1-21.
 29. Hashemi, M.; Rahmanifar, M. S.; El-Kady, M. F.; Noori, A.; Mousavi, M. F.; Kaner, R. B. The Use of an Electrocatalytic Redox Electrolyte for Pushing the Energy Density Boundary of a Flexible Polyaniline Electrode to a New Limit. *Nano Energy* **2018**, *44*, 489-498.
 30. Bard, A. J.; Abruna, H. D.; Chidsey, C. E.; Faulkner, L. R.; Feldberg, S. W.; Itaya, K.; Majda, M.; Melroy, O.; Murray, R. W. The Electrode/Electrolyte Interface - A Status Report. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7147-7173.
 31. Ji, L.; Zhang, X. Fabrication of Porous Carbon Nanofibers and Their Application as Anode Materials for Rechargeable Lithium-ion Batteries. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 155705.
 32. Kim, B.-H.; Yang, K. S. Enhanced Electrical Capacitance of Porous Carbon Nanofibers Derived from Polyacrylonitrile and Boron Trioxide. *Electrochim. Acta* **2013**, *88*, 597-603.

출판자 공지사항: 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의
 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.