



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월05일
(11) 등록번호 10-1874311
(24) 등록일자 2018년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 9/12 (2006.01) D01D 5/00 (2006.01)
H01G 11/40 (2013.01) H01M 4/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D01F 9/12 (2013.01)
D01D 5/003 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0043609
(22) 출원일자 2017년04월04일
심사청구일자 2017년04월04일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120115959 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
정영규
대전광역시 유성구 온천로 45 알파동 2329호(봉명동)
황은별
대전광역시 동구 성남로 15, 109동 704호(성남동, 스마트뷰)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 6 항

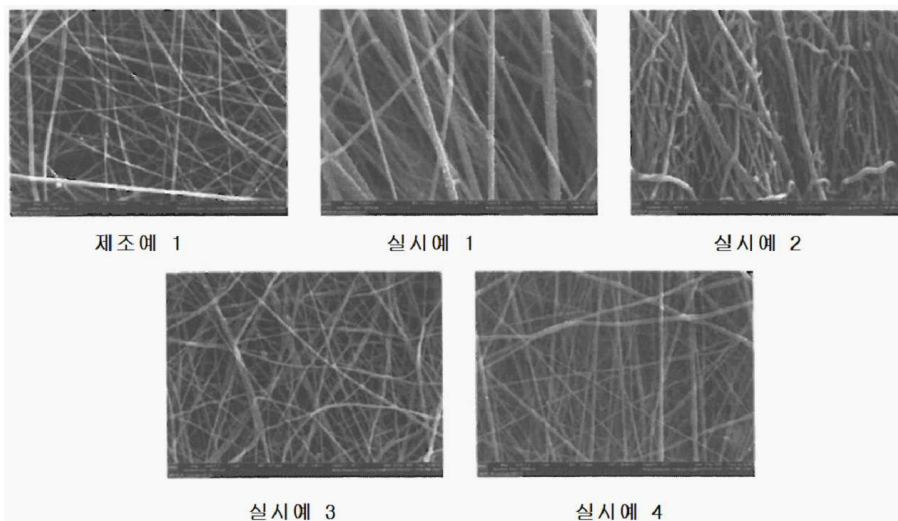
심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 옥사디아졸계 고분자 기반 전극소재 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 제조 방법으로 제조된 전극소재는 옥사디아졸계 고분자를 사용함으로써 안정화 공정 없이도 높은 비표면적을 가지며, 열안정성과 내화학성이 우수한 효과가 있다. 따라서 본 발명의 제조 방법으로 제조된 전극 소재는 이차전지, 커패시터 등의 에너지 저장 장치에 사용될 경우, 안정적인 전기화학적 성능과 높은 에너지 용량을 갖는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/40 (2013.01)

H01M 4/04 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

US04202962 A*

KR101980000049 B1

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 114, 1485-1493 (2009)

Fibre Chemistry, olume 26, Issue 6, pp 399-401

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1D1A1B03932942

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공분야기초연구-기본연구

연구과제명 압전나노섬유를 이용한 에너지 하베스팅 하이브리드소재 연구

기 여 율 1/2

주관기관 충남대학교 산학협력단

연구기간 2016.11.01 ~ 2019.10.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015M2A2A6A01043822

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 원자력연구개발사업(대)-방사선기술개발사업(중)-방사선융합기술(소)

연구과제명 방사선 이용 에너지 소자용 다공성 탄소 멤브레인 제조

기 여 율 1/2

주관기관 충남대학교 산학협력단

연구기간 2015.08.10 ~ 2018.07.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

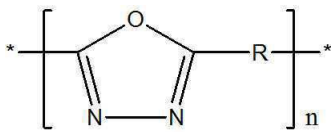
청구항 1

a) 옥사디아졸계 고분자 및 용매를 포함하는 용액을 전기방사하여 옥사디아졸계 고분자 섬유를 제조하는 단계 및

b) 상기 고분자 섬유를 탄화하여 탄소섬유를 제조하는 단계를 포함하며,

상기 a) 단계의 옥사디아졸계 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 포함하는 중합체인 전극소재의 제조 방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R은 $^*-\text{Ar}_1-\text{Y}-\text{Ar}_2-^*$ 이고, 상기 Ar_1 및 상기 Ar_2 는 독립적으로 C6~C12의 치환 또는 비치환된 아릴렌이며, 상기 Y는 -O- 또는 -S-이고, n은 10~10,000의 자연수이다)

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 a) 단계의 용액은 상기 옥사디아졸계 고분자 1~99 중량% 및 상기 용매 1~99 중량%를 포함하는 전극소재의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아마미드, 디메틸설폭사이드, 클로로포름, 벤젠, 페놀, 사염화탄소, 크레졸, 물, 황산, 염산 및 질산 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 전극소재의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 a) 단계의 전기방사는 1~500 kV 전압 및 0.1~5,000 ml/h로 수행되는 전극소재의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 b) 단계의 탄화온도는 500~2,500℃인 전극소재의 제조 방법.

청구항 8

제1항, 제4항 내지 제7항에서 선택되는 어느 한 항의 전극소재의 제조 방법으로 제조되는 에너지 저장 장치용 전극소재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지, 커패시터 등의 에너지 저장 장치에 사용될 수 있는 전극소재 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 스마트 폰과 같은 휴대용 개인 멀티미디어 장치, 하이브리드 자동차 등의 급속한 성장과 보급화로 인해 고성능을 필요로 하는 이차전지, 커패시터 등의 에너지 저장 장치에 대한 수요가 급증하고 있다. 따라서 높은 에너지 저장 성능과 긴 수명, 낮은 비용을 가지는 슈퍼커패시터의 개발이 대두되고 있다. 슈퍼커패시터의 장점으로는 리튬이온 전지와 비교하여 큰 에너지밀도를 가지며, 충전 시간 및 방전 시간이 짧다는 특징이 있다. 이러한 특징 때문에 스마트폰, 스마트패드, 메모리 저장 장치, 전기 자동차, 산업용 에너지 저장 장치 등의 관련 분야에서는 에너지 저장 장치에 대한 연구 및 개발에 시간과 비용을 많이 투자되고 있다.

[0004] 슈퍼커패시터에 사용되는 전극은 높은 비표면적과 내구성, 낮은 가격, 쉬운 제조 방법을 장점으로 하여 카본 물질, 전이금속 물질 등이 사용된다. 대표적인 전이금속 물질로는 루테튬옥사이드, 코발트옥사이드, 니켈 옥사이드 등이 알려져 있다. 전이금속 물질을 사용하여 전극을 제조할 경우, 나노수준의 기공이 생성되어 높은 표면적을 가지게 됨에 따라 슈퍼커패시터의 전극으로써 높은 성능이 나타난다. 그러나 이러한 전이금속 물질을 사용하여 전극을 제조할 경우, 내구성이 떨어질 뿐만 아니라 전이금속 물질 자체의 높은 가격 또한 상업화에 큰 걸림돌이 되고 있다.

[0005] 따라서 쉬운 제조 방법과 낮은 비용으로 제조할 수 있고 높은 비표면적을 가지는 전극을 제조하기 위한 방법으로, 최근에는 고분자를 이용하여 전기방사를 통해 수 마이크로에서 수 나노 직경 수준의 고분자 섬유를 제조하는 연구가 많이 이루어지고 있다.

[0006] 전기방사는 습식방사, 용융방사, 건식방사와 비교하여 비용이 보다 저렴하고, 고분자를 이용하여 쉽게 전기방사가 가능하다는 장점이 있으며, 다른 방법들에 비하여 제조되는 섬유의 비표면적이 높은 장점이 있다. 또한 사용되는 고분자의 함량이 소량이기 때문에 제조가 용이하다는 장점도 있다.

[0007] 이러한 전기방사를 통해 제조한 고분자 섬유는 안정화, 탄화, 활성화 등의 공정을 더 거칠 경우, 전이금속을 사용한 경우와 비슷한 기공들이 형성되어 높은 전극 성능을 나타낸다.

[0008] 그러나 상기 안정화 공정은 일반적으로 전기방사하여 제조된 섬유를 250℃ 정도까지 1℃/min의 매우 저속으로 승온시키고 약 1 시간 정도를 유지하는 공정으로, 매우 오랜 시간이 걸리는 단점이 있다. 이렇게 공정 시간이 길고 복잡함에도 종래의 전기방사가 가능한 고분자를 이용한 전극 소재는 상기 안정화 공정을 거치지 않을 경우, 탄화 공정에서 절사가 일어나거나 섬유의 불균일도가 증가되어 표면적이 감소되는 등의 문제점이 있으며, 또한 탄화공정에서 탄소의 잔류량이 감소하는 등의 문제점이 발생하였다.

[0009] 따라서 최근까지 이를 최소한으로 방지하기 위해 안정화 공정이 필수적으로 동반되어야 하므로 제조단가가 복잡하고 시간이 늘어나는 등의 공정효율 저하 및 공정 단가 증가, 전극의 물성 저하의 문제가 늘 존재하여, 이를 해결하고자 하는 노력이 있어왔지만 여전히 한계로 지적되고 있다.

[0010] 따라서 안정화 공정을 거치지 않을 수 있는 새로운 고분자를 이용한 전기방사 용액의 제조, 이를 이용하여 높은 비표면적, 우수한 내구성 및 우수한 전기적 특성을 가지는 새로운 탄소섬유 전극소재 및 이의 제조 방법에 대한 연구 및 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국공개특허 KR2009-0132543A (2009.12.30)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명의 목적은 종래의 고분자 전기방사 용액을 이용하여 탄소전극소재를 제조할 때, 필수적으로 채택하여야 하는 안정화 공정 없이 탄화 공정만으로도 높은 비표면적을 가지며, 열안정성, 내화학적 및 전기적 특성이 우수한 탄소섬유 전극소재의 제조가 가능한 고분자를 이용하는 전극소재용 탄소섬유의 제조방법 및 이로부터 제조되는 전극소재를 제공하는 것이다.
- [0014] 또한 본 발명의 목적은 탄화 공정 후에도 높은 잔류량을 가지는 새로운 탄소 전극소재 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0015] 또한 본 발명의 목적은 이차전지, 커패시터 등의 에너지 저장 장치에 사용될 경우, 안정적인 전기화학적 성능과 높은 에너지 용량을 갖는 전극소재 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

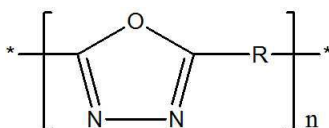
- [0017] 상기 목적을 해결하기 위하여 많은 연구를 한 결과, 본 발명자는 폴리옥사디아졸계 고분자를 이용하여 전기방사 용액을 제조하고, 이를 전기방사 수단으로 방사하며, 별도의 안정화 공정 없이 탄화 공정을 거쳐, 전기적 특성이 우수하고, 제조되는 탄소섬유의 균일도가 우수하며 질사 등의 부작용 없이 안정적으로 탄소섬유를 제조할 수 있다. 또한 탄화 공정 후 잔유율이 더욱 높은 탄소섬유를 제조할 수 있으며, 그로부터 제조되는 전극의 성능이 매우 우수한 것을 발견하여 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0018] 이하 본 발명의 해결수단을 설명한다.

- [0019] 먼저, 본 발명은 a) 옥사디아졸계 고분자 및 용매를 포함하는 용액을 전기방사하여 옥사디아졸계 고분자 섬유를 제조하는 단계 및 b) 상기 고분자 섬유를 탄화하여 탄소섬유를 제조하는 단계를 포함하는 전극소재의 제조 방법 및 이로 제조된 전극소재에 관한 것이다.

- [0020] 이하, 본 발명의 상기 a)단계에 대하여 설명한다.

- [0021] 상기 a) 단계의 옥사디아졸계 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 포함하는 중합체이다. 하기 화학식 1에서, R은 치환되거나 비치환된 C₆~C₂₄의 방향족 2가 유기기일 수 있으며, n은 10~10,000의 자연수일 수 있다.

- [0022] [화학식 1]



- [0023] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 R은 *-Ar₁-Y-Ar₂-*일 수 있으며, 상기 Ar₁ 및 상기 Ar₂는 독립적으로 C₆~C₁₂의 치환 또는 비치환된 아릴렌일 수 있고, 상기 Y는 -O- 또는 -S-일 수 있다.

- [0025] 또한 본 발명에서 상기 a) 단계의 용액의 고형분은 방사가 가능한 것인 이상 제한되지 않지만, 예를 들면 상기 옥사디아졸계 고분자의 고형분이 1 내지 50 중량%를 포함할 수 있다.

- [0026] 또한 본 발명의 방사용액의 용매로는 특별히 제한하지는 않지만 예를 들면 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 클로로포름, 벤젠, 페놀, 사염화탄소, 크레졸, 물, 황산, 염산 및 질산 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

- [0027] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 a) 단계의 전기방사는 1~500 kV 전압 및 0.1~5,000 ml/h로 수행될 수 있다.

- [0028] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 b) 단계의 탄화온도는 500~2,500℃일 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명에서 옥사디아졸계 고분자로 전기방사 용액을 이용하는 경우, 안정화 공정 없이도 탄소섬유가

고합량의 잔존물로서 제조될 수 있고, 절사나 불균일성이 크지 않게 잘 제조될 수 있다.

[0031] 또한 본 발명의 제조 방법으로 제조된 전극소재는 옥사디아졸계 고분자를 사용함으로써 안정화 공정 없이도 높은 비표면적을 가지며, 열안정성과 내화학성이 우수한 효과가 있다.

[0032] 또한 본 발명의 제조 방법으로 제조된 전극 소재는 이차전지, 커패시터 등의 에너지 저장 장치에 사용될 경우, 안정적인 전기화학적 성능과 높은 에너지 용량을 갖는 효과가 있다.

[0033] 본 발명에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 명세서에서 기재된 효과 및 그 내재적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급된다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 제조에 1의 고분자 섬유와 실시예 1 내지 실시예 4의 탄소섬유의 주사전자현미경 이미지이다.

도 2는 제조에 1의 고분자 섬유와 실시예 1 내지 실시예 4의 탄소섬유를 라만 분광법(Raman spectroscopy)을 이용하여 측정한 라만 스펙트럼이다.

도 3은 실시예 3 및 실시예 4의 탄소섬유가 에너지 저장 장치의 전극소재로 사용될 시의 전극 성능에 대한 것으로, 전압속도에 대한 사이클릭 볼타모그램을 나타낸 것이다.

도 4는 실시예 3 및 실시예 4의 탄소섬유가 에너지 저장 장치의 전극소재로 사용될 시 전압속도에 따른 비용량(Capacitance)을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 옥사디아졸계 고분자 기반 전극소재 및 이의 제조 방법을 상세히 설명한다.

[0037] 또한 본 발명에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

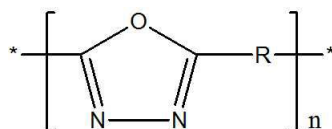
[0038] 또한 본 발명에서 사용되는 용어의 단수 형태는 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것을 의미한다.

[0039] 또한 본 발명에서 특별한 언급 없이 불분명하게 사용된 %의 단위는 중량%를 의미한다.

[0041] 본 발명은 a) 옥사디아졸계 고분자 및 용매를 포함하는 용액을 전기방사하여 옥사디아졸계 고분자 섬유를 제조하는 단계 및 b) 상기 고분자 섬유를 탄화하여 탄소섬유를 제조하는 단계를 포함하는 전극소재의 제조 방법 및 이로 제조된 전극소재를 제공하는 것이다.

[0042] 상기 a) 단계의 옥사디아졸계 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 2가 유기기를 주쇄로 포함하는 반복 단위를 포함하는 중합체이다.

[0043] [화학식 1]



[0045] 상기 화학식 1에서, R은 치환되거나 비치환된 C6~C24의 방향족 2가 유기기일 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 1에서, R은 치환되거나 비치환된 아릴렌 또는 -O- 또는 -S-를 직접 결합으로 포함하는 치환되거나 비치환된 아릴렌일 수 있다. 또한 상기 화학식 1에서, n은 10~10,000의 자연수일 수 있다.

[0046] 보다 바람직하게는 상기 화학식 1에서 R인 방향족 2가 유기기는 *-Ar₁-Y-Ar₂-*일 수 있다. 여기서 Ar₁ 및 Ar₂는 독립적으로 C6~C12의 치환 또는 비치환된 아릴렌일 수 있으며, Y는 -O- 또는 -S-일 수 있다.

[0047] 본 발명에서 상기 옥사디아졸계 고분자로 전기방사 용액을 제조하는 경우, 통상의 다른 전기방사 가능한 고분자 전기방사 용액에서 필수적으로 요구되었던, 탄화 공정 전의 고온에서 장시간이 소요되는 안정화 공정

이 필요한 것에 반하여, 본 발명에서 상기 옥사디아졸계 고분자를 이용할 경우, 안정화 공정의 필요 없이 탄화 공정을 진행할 수 있다.

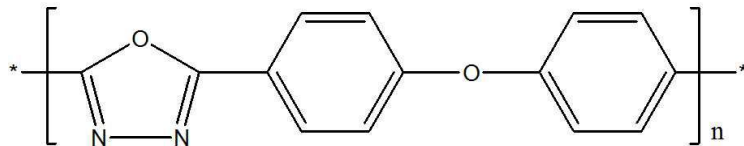
[0048] 따라서 시간 대비 공정 효율이 매우 향상되는 효과가 있다.

[0049] 종래의 고분자에서 요구되었던 안정화 공정의 경우, 탄화 공정에 비하여 낮지만 수백℃의 고온에서 장시간 안정화하여야 하므로 공정 효율 측면에서 문제가 된다. 예를 들면, 폴리아크릴로니트릴, 셀룰로오스, 피치계 등의 일반적인 고분자를 사용할 경우, 높은 탄화온도로 급격히 탄화를 진행할 수 없어 안정화 공정이 필수적으로 수반되나, 상기 옥사디아졸계 고분자를 사용할 경우, 이러한 안정화 공정 없이도 고분자 섬유의 안정적인 탄화가 가능하다. 또한 이로부터 제조된 탄소섬유의 전기적 특성 또한 우수하다.

[0050] 즉, 상기 옥사디아졸계 고분자를 이용한 전기방사 용액으로 전기방사한 후 탄화하는 경우, 고분자 섬유의 보다 안정적인 탄화가 가능할 뿐만 아니라, 제조된 탄소섬유가 에너지 저장 장치에 사용될 시 높은 비용량 등의 우수한 전기화학적 특성을 가질 수 있다.

[0051] 더욱 바람직하게는, 상기 옥사디아졸계 고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위를 포함하는 중합체일 수 있다. 하기 화학식 2에서, n은 10~10,000의 자연수일 수 있다.

[0052] [화학식 2]



[0053] 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위를 포함하는 중합체는 디카복시릭-4,4'-디페닐에스터 및 하이드라진 설페이트를 단량체로서 폴리인산을 용매로 사용하여 150~250℃ 및 2~15 시간 동안 용액중합하여 제조할 수 있다. 구체적으로, 디카복시릭-4,4'-디페닐에스터 및 하이드라진 설페이트는 0.5~2.0:1.0의 몰비로 혼합되어 중합될 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되지 않음은 물론이다.

[0055] 다음은 a) 단계의 방사용액에 대하여 설명한다.

[0056] 상기 a) 단계에서 옥사디아졸계 고분자를 용해한 전기방사 용액은 옥사디아졸계 고분자가 전기방사되어 고분자 섬유로 방사되어 제조될 수 있을 정도의 고분자를 고형분으로 함유할 정도라면 무방하다. 구체적으로, 상기 용액은 옥사디아졸계 고분자 1~99 중량% 및 용매 1~99 중량%, 보다 구체적으로 옥사디아졸계 고분자 1~50 중량% 및 용매 50~99 중량%, 보다 바람직하게는 고형분 기준으로 옥사디아졸계 고분자 2~30 중량% 및 잔부의 용매를 포함할 수 있다.

[0057] 상기 용매는 옥사디아졸계 고분자가 용해될 수 있을 정도라면 무방하며, 예컨대 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아마미드, 디메틸설폭사이드, 클로로포름, 벤젠, 페놀, 사업화탄소, 크레졸, 물, 황산, 염산 및 질산 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되지 않음은 물론이다.

[0058] 상기 a) 단계에서 전기방사 시의 조건은 옥사디아졸계 고분자가 전기방사되어 고분자 섬유가 제조될 수 있는 것이라면 무방하며, 예컨대 1~500 kV 전압 및/또는 0.1~5,000 ml/h로 수행되는 것일 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되지 않음은 물론이다.

[0059] 다음은 상기 a) 단계에서 제조되는 고분자 섬유에 대하여 설명한다,

[0060] 본 발명에서 전기방사에 의해 제조되는 고분자 섬유의 직경은 요구되는 전극소재의 두께에 적합하도록 적절히 조절될 수 있으므로 크게 제한되지 않지만, 예를 들면, 10~500 nm의 직경, 종게는 30~200 nm의 직경 정도가 좋지만 이에 제한되지 않는다.

[0061] 다음은 b) 단계의 탄화 단계에 대하여 설명한다.

[0062] 본 발명의 상기 b) 단계에서의 탄화온도는 500~2,500℃일 수 있으며, 바람직하게는 에너지 저장 장치에 사용될 시 높은 비용량 등의 전기화학적 특성의 향상 측면에서 700~2,000℃인 것이 좋다.

[0063] 상기 b) 단계의 탄화 분위기는 특별히 제한하지 않지만, 예컨대 진공, 아르곤, 질소, 산소, 일산화탄소, 이산화탄소 및 이산화탄소 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 분위기일 수 있다.

하지만 이는 구체적인 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되지 않음은 물론이다.

[0064] 본 발명의 제조방법으로 제조되는 전극소재는 에너지 저장 장치에 사용되는 다양한 전극소재로 사용될 수 있으며, 구체적으로 이차전지, 커패시터 등에 사용될 수 있다.

[0066] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

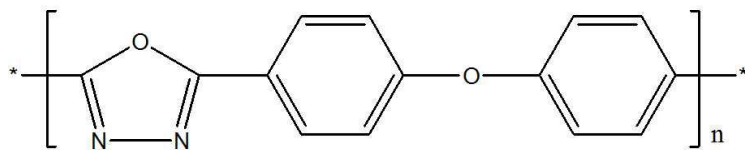
[0067] [성능평가 방법]

[0068] 본 발명의 실시예에 의해 제조된 탄소전극은 사이클릭 볼타모그램 및 전압속도에 따른 비용량을 측정하여 성능을 평가하였다. 즉, 후술하는 실시예에 따라 제조된 탄소섬유를 20 mm × 5 mm 크기의 탄소전극(3.8 mg/cm²)으로 제조하여 작업전극(Working electrode)으로 사용하고, 백금을 상대전극(Counter electrode)으로 사용하였으며, Ag/AgCl를 표전전극으로 사용하였다. 이때 전기화학 분석을 위한 전해액으로 인산 10 g, 폴리비닐알코올 10 g 및 물 100 g을 혼합하고 80℃에서 2 시간 교반한 것을 사용하였으며, 이로부터 전압 및 전류의 변화를 측정하여 그 결과를 도 3에 사이클릭 볼타모그램을 도시하였으며, 전압속도에 따른 비용량을 측정하여 그 결과를 도 4에 도시하였다.

[0069] [제조예 1]

[0070] 디카복시릭-4,4-디페닐에스터(Dicarboxylic-4,4-diphenyl ester) 및 하이드라진설페이트(Hydrazine sulfate)를 단량체로서 폴리인산(Polyphosphoric acid, Sigma-Aldrich)을 용매로 하여 200℃에서 4 시간 동안 용액중합법으로 하기 화학식 2의 반복 단위를 갖는 옥사디아졸계 고분자를 합성하였다.

[0071] [화학식 2]



[0072] 이때 단량체인 디카복시릭-4,4-디페닐에스터와 하이드라진설페이트를 1.0:1.0 몰비로 하여 단량체 전체 함량과 폴리인산 함량의 비가 3:97 중량비가 되도록 하여 합성하였다. 이렇게 합성된 옥사디아졸계 고분자의 점도평균분자량은 140,000 g/mol이었다.

[0074] 상기 합성된 옥사디아졸계 고분자 7 중량% 및 디메틸아세트아미드 93 중량%를 혼합하고 12 시간 동안 60℃에서 교반하여 전기방사 용액을 제조하였다. 상기 전기방사 용액을 고전압 직류발생 장치가 구비된 전기방사 장치를 이용하여 20 kV 전압에서 0.50 ml/h의 압출속도로 전기방사하여 고분자 섬유를 제조하였다. 제조된 섬유의 전자현미경사진을 도 1에 수록하였다.

실시예 1

[0075] 제조예 1에서 제조된 고분자 섬유를 탄화로에 상기 고분자 섬유를 투입하고 60℃을 유지한 상태에서 진공을 부여하여 공기와 수분을 제거한 다음, 아르곤 대기 상태에서 10 ℃/min으로 승온시켜 700℃의 탄화온도에 10 시간 동안 탄화를 진행하여 약 120 nm 직경의 탄소섬유를 제조하였다.

[0076] 제조된 탄소섬유에 대하여 전자현미경사진을 도 1에, 이의 라만 스펙트럼을 도 2에, 전극 성능으로 전압속도에 대한 사이클릭 볼타모그램을 도 3에, 전압속도에 따른 비용량(Capacitance)을 도 4에 수록하였다.

실시예 2

[0077] 800℃의 탄화온도에서 탄화를 진행한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하여 탄소섬유를 제조하였다.

실시예 3

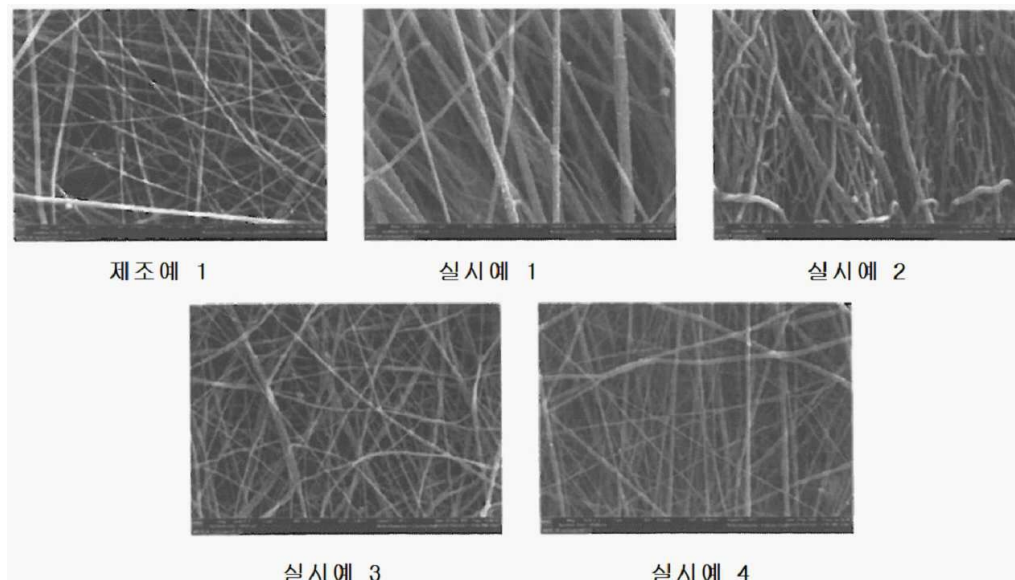
[0078] 900℃의 탄화온도에서 탄화를 진행한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하여 탄소섬유를 제조하였다.

실시예 4

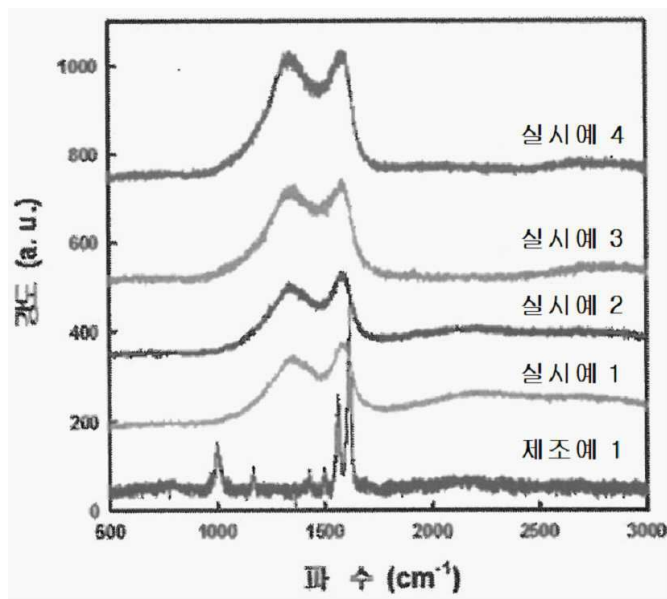
- [0079] 1,000℃의 탄화온도에서 탄화를 진행한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하여 탄소섬유를 제조하였다.
- [0081] 그 결과, 도 1로부터 제조예 1의 고분자 섬유와 실시예 1 내지 실시예 4의 탄소섬유의 주사전자현미경 이미지에 의해 실시예 1 내지 실시예 4의 탄소섬유는 제조예 1의 고분자 섬유와 비교하여 섬유 직경이 다소 감소하였으나, 섬유 구조를 그대로 유지하고 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0082] 또한 도 2에서 보듯이, 라만 분광법(Raman spectroscopy)을 이용하여 측정한 라만 스펙트럼으로부터 제조예 1의 고분자 섬유 경우 화학구조에 의한 폴리옥사디아졸의 전형적인 라만 피크들이 실시예 1 내지 실시예 4의 탄소섬유에서는 사라지고 탄화, 흑연화 공정에 의한 D 밴드와 G 밴드가 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [0083] 또한 도 3의 전압속도에 대한 사이클릭 볼타모그램으로부터 그래프의 면적이 크고 안정적인 전기화학적 성능을 나타남을 확인할 수 있다. 이는 산화-환원반응이 보다 안정적인 탄소섬유이고, 따라서 에너지 커패시터 등의 에너지 저장 장치의 전극소재로 사용하기에 보다 적합함을 의미한다.
- [0084] 도 4는 실시예 4의 탄소섬유가 에너지 저장 장치의 전극소재로 사용될 시 전압속도에 따른 비용량(Capacitance)을 나타낸 것이다. 실시예 4의 경우, 10 mV/sec 전압속도에서의 비용량이 약 120 F/g이었으며, 100 mV/sec 전압속도에서의 비용량이 약 85 F/g으로 비용량이 매우 높았다.
- [0085] 상술한 바와 같이, 옥사디아졸계 고분자를 전기방사 및 탄화하여 제조된 탄소섬유는 내구성 및 안정성이 우수한 전기화학적 특성을 가질 뿐만 아니라, 에너지 저장 장치로 사용될 시 높은 비용량을 가짐을 알 수 있다. 따라서 본 발명의 탄소섬유를 포함하는 전극소재는 커패시터, 이차전지, 등의 에너지 저장 장치의 전극소재로 적합하다.

도면

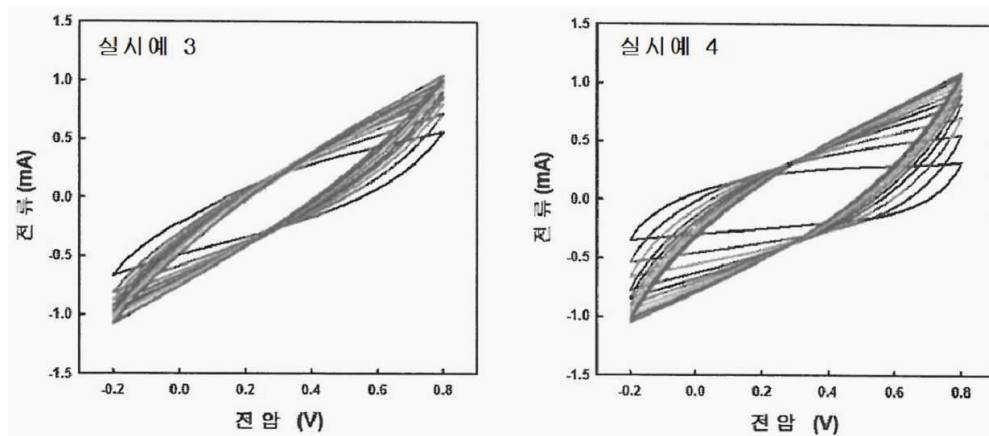
도면1



도면2



도면3



도면4

