

열 CVD 이용한 탄소나노튜브 합성 및 전기화학적 특성연구

이재경, 형경희*, 주오심*, 정광덕*, 정연수
 서울시립대 화학공학과, KIST 나노-환경 연구센터*

Synthesis of carbon materials with thermal CVD and studies of electrochemical properties

Jae-Kyoung Lee, Kyoung-Hee Hyoung*, Oh-Shim Joo*, Kwang-Deog Jung*,
 Yonsoo Chung
 Dept. of Chemical Engineering, University of Seoul,
 Eco-Nano Research Center, Korea Institute of Science and Technology**

서론

초고용량 축전기는 단시간에 큰 에너지를 변환 축적할 수 있으며 충방전 효율이 2차 전지보다 높고 긴 사용 수명을 가지며 넓은 작동온도 범위를 가지므로 차세대 자동차의 보조 동력 시스템으로 이상적이다. 전기 이중층(Electric Double Layer)의 원리를 이용하는 초고용량 축전기의 경우 표면적이 큰 전극이 유리하기 때문에 2000 ~ 3000 m²/g의 비표면적을 가지는 활성탄 또는 활성탄소섬유가 현재 그 전극 활물질의 주종을 이루고 있다. 탄소소재를 이용한 전기 이중층 초고용량 축전기 개발연구가 활발히 진행되고 있으며, 특히 모든 표면적이 밖으로 노출되어 100 % 용량발현이 가능한 탄소나노튜브의 초고용량 전극 활 물질로의 응용 가능성을 확인하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본론

초고용량 축전기중 전기화학계의 전해질내의 전극표면에서 형성되는 전기 이중층을 이용하여 에너지를 저장하는 EDLC(Electric Double Layer Capacitor)는 무기이온제거 공정이나 해수담수화 공정에 이용 가능하다. 초고용량 축전기의 전극 양단에 전위차가 가해지면 두 전극에 각각 전자와 전하가 모이고 이로 인해 전해질 내에서는 각각의 전극 주위에 그와 반대되는 전하의 이온들이 모여서 전기 이중층을 형성하여 극성화된다[1]. 전기 이중층에 의한 에너지 저장은 에너지 양은 크지 않지만 화학반응에 의한 것이 아니고 물리적 흡착에 의한 반응이기 때문에 에너지 출입 속도가 매우 빨라서 급속 충방전이 가능하다.

현재 초고용량 축전기의 전극 활 물질로는 다공성의 탄소가 이용되고 있고 그 탄소전극을 이용한 단위 셀에서 두 전극사이에는 분리막(Separator)이 삽입되어 있으며 전극의 양단은 전자 흐름의 출입구 역할을 하는 집전체(current collector)와 맞닿아 있다. 전극의 기공이 가지는 모든 표면은 전해질과 접촉되어 있으며 전기 이중층을 형성해 에너지를 저장한다.[2]

고전압 축전지는 각종 시험용 전원장치, 전력시스템 및 군사용 시스템 등에서 이용되고 있는 핵심기기이다. 각종 시험용 전원장치로는 임펄스전압발생기(IVG), 임펄스전류발생기(ICG), mark generator, LC 공진회로용 전원장치, 소규모 핵융합연구용 전원장치도 있고, 펄스용 전원장치로는 첨단 의료 기기, 암반파괴장치, 펄스레이저 등에 걸쳐 광범위하게 이용되고 있다. 국방분야에서는 MPD(Magneto Plasma Dynamic) thruster, rail-gun, high pulse laser weapon, neutron generator/trigger system 등의 핵심 부품으로 사용되고 있다. 초고용량 축전기의 전극은 높은 전자 전도성, 넓은 표면적, 전기 화학적 비활성, 용이한 성형 및 가공성이 요구되는데[3] 이 특성을 만족시키는 것이 탄소이며, 특히 최근에 그 응용성에 대한 많은 연구결과가 발표되고 있는 CNT (Carbon Nanotube, 탄소나노튜브)의 초고용량 축전기의 전극 활 물질로의 응용가능성에 대한 연구는 중요한 의미를 가진다. 또한 열

CVD(chemical vapor deposition)법을 이용해 집전체 위에 직접 CNT를 키워 단일체의 전극을 구성하여 전극으로 사용할 경우 바인더를 사용하지 않기 때문에 저항을 크게 줄일 수 있는 장점이 있다. 그림 1은 초고용량 축전기의 간략도이다.

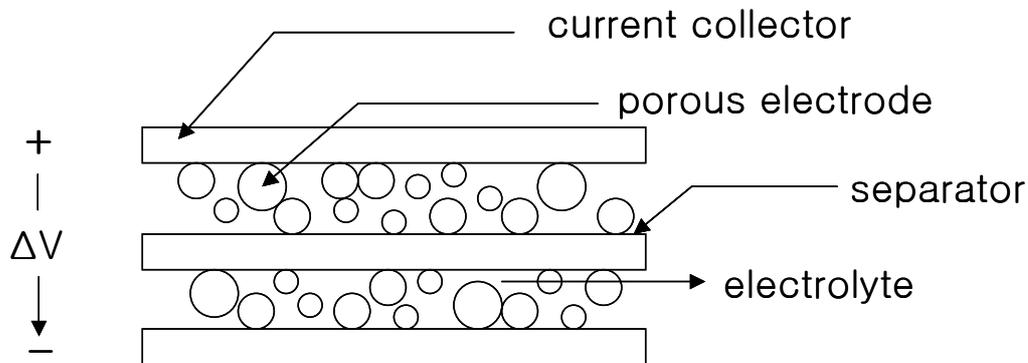


Fig 1. 초고용량 캐피시터의 간략도

실험방법

집전체로는 SUS 304, Ti foil을 사용하였고, CNT를 성장시키기 위한 촉매로서 금속 Ni을 사용하였다. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 집전체 위에 spray한 후, 오븐에서 30분 동안 건조시켜 Ni 염을 담지시켰다. Ni 염이 담지된 집전체를 그림 2와 같이 석영관 반응기에 넣고 [4] 알곤(100 sccm) 분위기에서 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 속도로 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 승온 시킨 후 2 h동안 유지하였다. Ni 산화물을 환원하기 위해 H_2 를 100 sccm로 흘리면서 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 속도로 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 승온하여 1 h동안 유지하였다. 환원반응 후 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 를 유지하면서 C_2H_2 10 sccm과 H_2 를 100 sccm을 흘려주면서 70 min 동안 CNT를 키웠다. 반응이 끝난 후에는 반응기를 냉각시켜 반응이 더 진행되지 않도록 하였다. SEM, XRD 분석을 통하여 CNT가 성장하였음을 확인하였고, BET 분석을 통하여 성장한 CNT의 비표면적을 측정하였다. 성장시킨 CNT를 EDLC로 제작하여 전기 화학적인 특성을 관찰하였다.

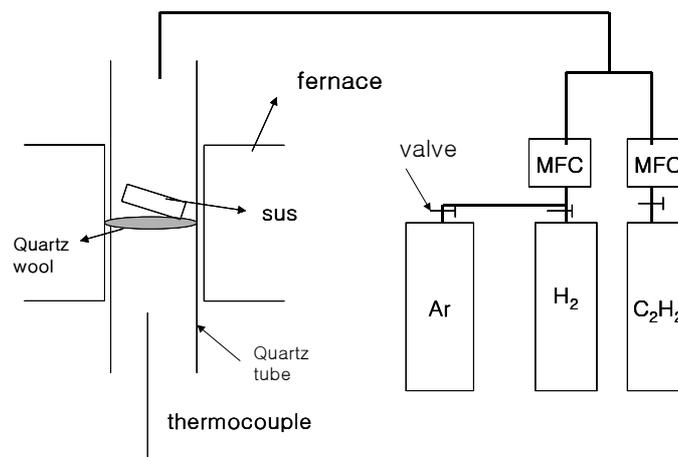


Fig 2. Reactor System

Capacitor 조립 및 충·방전 시험(Charge-discharge test)

SUS 304에 CNT를 성장시키고, CNT가 자라지 않은 SUS 기판 뒷면에 copper foil을 고정시켜 Current Collector로 사용하였다. 두 개의 CNT 전극 사이에 Separator를 고정시켜 EDLC를 만들었다. Separator로는 pp (polypropylene)을 사용하였고, 6M KOH 수용액 상에서 측정하였다. EDLC의 충방전에 따른 방전용량을 측정하기 위해 0 ~ 0.8 V 범위에서 0.7 ~ 1 mA/cm²의 정전류를 가해주어 수행하였다.

결과

Ti 기판을 이용하여 500 °C, Ar 분위기에서 2 h 전처리 후, C₂H₂ 10 sccm과 H₂ 100 sccm을 흘리면서 600 °C에서 70 min 동안 열 CVD로 증착 시킨 CNT의 SEM 결과는 그림 5와 같이 긴 모양의 CNT로 성장한 것이 확인되었다.

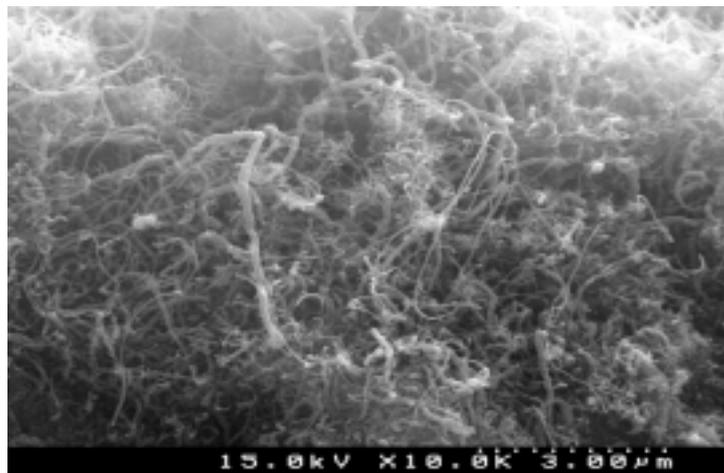


Fig 3. SEM of CNT/Ni/Ti foil

위와 같은 조건으로 SUS 304 기판(그림 4)에서 성장된 탄소나노튜브의 XRD결과는 그림 5와 같이 관찰되었다. 그림 5에서 26.1°, 44.4°, 53.4°의 peak는 CNT peak이 확인되었다. 이 결과를 통하여 Ti 기판을 사용했을 때와 같은 실험 조건하에도 SUS기판에 CNT가 성장될 수 있음을 확인할 수 있었다.

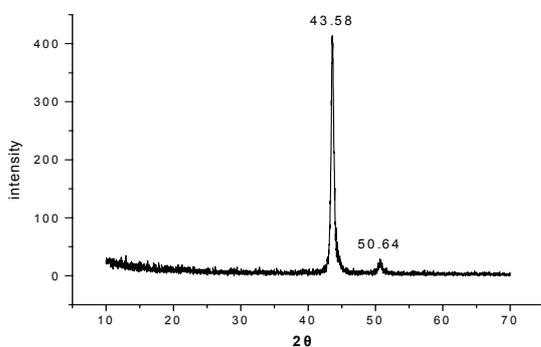


Fig 4. XRD of Sus304 bare

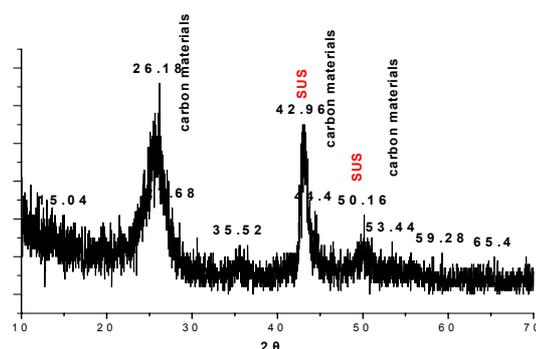


Fig 5. XRD pattern of CNT/Ni/Sus304

BET 분석을 통하여 Sus304 bare의 비표면적은 0.0564 m²/g이고, 성장한 CNT의 비표면적은 21.44 m²/g 이었다.

SUS 기판 위에서 성장된 CNT의 전기 화학적인 특성을 알아보기 위하여 CV(Cyclic Voltametry, 순환 전압-전류법)와 충방전 실험(Charge-discharge test)를 하였다. 그림 6은 합성된 CNT의 CV(Cyclic Voltametry)로서 SUS 기판 위에 성장시킨 전극을 작업전극으로 하고 Pt wire를 대전극, Ag/AgCl을 기준전극으로 하여 6M KOH 수용액에서 측정하였다. 전압 주사속도는 1 mV/sec으로 하였다. CNT에 의한 capacitive current가 800 μ A 정도로 관찰되었다. SUS 기판 위에 성장시킨 CNT를 사용하여 EDLC를 제작하고, 0 ~ 0.8 V의 전위 범위에서 0.7 ~ 1 mA 사이의 정전류를 가해주어 충방전 실험을 하였는데, capacitance 값이 8.7 F/g 얻어졌다. 그 때 CNT전극을 제조한 조건은 다음과 같다.(Ar-500 $^{\circ}$ C, 100 sccm, 2 h ; H₂-600 $^{\circ}$ C, 100 sccm, 1 h ; C₂H₂ : H₂ = 10 : 100, 10 min)

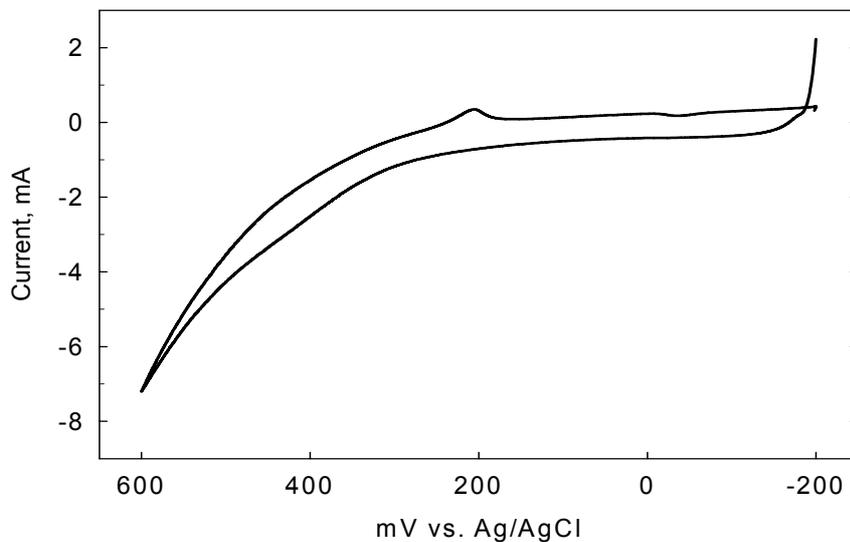


Fig 6. CV of CNT/Ni/Sus

결론

SEM의 표면의 morphology 분석과 XRD 분석을 통해서 CNT의 성장을 확인할 수 있었다. BET 분석을 통하여 성장한 CNT의 비표면적은 21.44 m²/g이었고 Sus 304 bare의 비표면적은 0.0564 m²/g 이었다. CV를 통하여 성장된 CNT의 Capacitive Current는 800 μ A가 관찰하였고, EDLC 제작을 통한 충방전 실험으로부터 방전용량을 측정하여 8.7 F/g의 capacitance 값을 관찰할 수 있었다.

참고문헌

1. A.J. Bard, L.R. Faulkner : " Electrochemical Methods", John Wiley & Johns, 1980
2. J.P Zheng, J.Huang and T.R. Jow, *J.Electrochem. soc.*, 144, 2026 (1997)
3. K. Kinoshita and X. Chu, "Electrochemical Capacitors", The Electrochemical Society Proceeding Volumes 95-29, 171 (1995)
4. Y.H. Mo, A.K.M.F.Kibria, K.S.Nahm, *Synth Metals* 122 (2001) 443