탄소 나노튜브를 이용한 일체형 전극 개발

김은하, 윤성필, 이건홍
포항공과대학교 화학공학과 에너지/전자 재료 연구실

Development of one body electrode using carbon nanotubes

Eun-Ha Kim, Sung-Pil Yoon, Kun-Hong Lee
Frontier Energy and Electronic Materials Laboratory, Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology

서론

현재 활발히 연구되고 있는 전기화학적 축전지와 CDI (**C**apacitive **D**e**I**onization: 축전탈이온법)는 전기 이중층(electric double layer) 형성 원리에 의해 작동된다. 전기 이중층은 전극에 인가된 전하에 의하여 (즉, 정전기력에 의해) 전극 표면에 이온이 당겨져서 만들어지며, 전극 표면의 전기적 특성은 이중층 축전능 (C_{dl}: electric double layer capacitance)으로 나타내어진다.

전기화학적 축전지와 CDI 용 전극으로는, 주로 반응성이 작고 내부식성, 내열성을 갖고 있을 뿐 아니라 전기 전도도도 우수한 탄소 재료가 널리 사용되고 있다. 탄소 전극 물질로는 활성탄, 비정질 탄소, 흑연 등이 사용되어 왔는데 이러한 탄소 재료들은 주로 분말 형태이기 때문에 전극 표면에서의 분말간의 접촉 저항 및 current collector/전극 물질간의 계면 저항 문제 등의 단점을 가지고 있다. 그러나 이러한 단점에도 불구하고 전극용 탄소 물질은 계속해서 연구되고 있는 분야이며, 특히 다른 탄소 물질에 비해 전기 전도성이 우수한 탄소 나노튜브를 전극 물질로 활용하기 위한 노력 또한 계속되고 있다. 본 연구에서는 접촉 및 계면 저항을 줄이기 위한 방안의 하나로서 탄소 나노튜브를 current collector에 직접 합성하는 방법을 제시할 것이다.

탄소 나노튜브 합성

탄소 나노튜브를 current collector에 직접 합성하기 위해 Andrews 등이 제안한 방법을 사

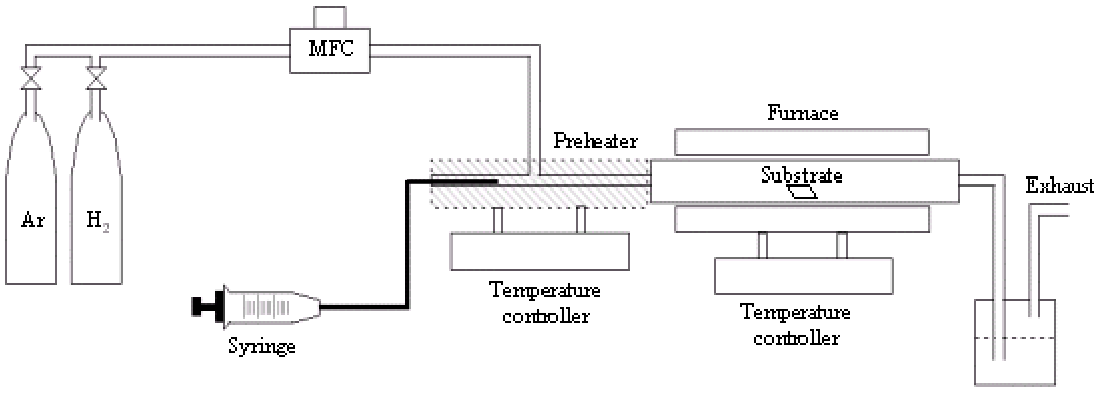

그림 1. 탄소 나노튜브 일체형 전극 제조 반응기 구성도

용하였다[1]. 탄소 나노튜브 합성에 촉매로 사용되는 Fe를 포함한 ferrocene을 xylene에 희석하여 사용하였다. Ferrocene은 유기금속 분자의 형태를 가지는 탄소 5개로 이루어진 5각형의 고리 2개 사이에 Fe 원자 하나가 포함되어 있는 구조이다. Ferrocene은 고온에서 열분해 되어 Fe 촉매를 제공하며, xylene은 탄소 공급원 및 ferrocene의 용매로 사용되었다. Andrews는 석영에 탄소 나노튜브를 합성하였으나, 석영은 부도체로서 current collector로 사용되어질 수 없으므로, 도체인 monel을 탄소 나노튜브 합성 시 기판으로 사용하였다. 반응기는 석영관을 사용하였고, 그 안에 current collector로 사용될 monel을 넣고 튜브형 전기로에 의해 가열하였다. (그림 1참조) Syringe pump를 이용해 0.390 ml/hr의 유속으로 ferrocene 용액을 주입하였으며, xylene의 기화와 ferrocene의 분해를 위하여 pump로부터 반응기 사이의 line을 heating band를 사용해 가열하였다. 500 sccm의 Ar과 37 sccm의 H_2를 flowing gas로 흘려주면서 675 °C 2시간동안 탄소 나노튜브를 합성하였다.

전극 성능 평가

전극 성능 평가는 미세 구조 분석과 전기 화학적 성능 평가로 나누어 수행하였다. 미세 구조는 SEM을 이용한 형상 관찰과, 질소흡착법을 이용한 비표면적 크기와 기공 분포도를 측정함으로 분석하였으며,. 전기 화학적 성능 평가는 Cyclic voltammetry(CV), Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)를 사용하여 축전능, 동특성 등을 평가하였다.

전기화학적 성능 평가는 half cell 테스트로 이루어졌는데, 이는 전극 자체에 대해 평가하게 되며 full cell로 사용되어졌을 때 어떤 성능을 보일 것인지 예측 가능하게 한다. 그림 2는 half cell의 구성도를 나타낸 것이다.. 분석 장비는 Galvanostat/Potentiostat (EG&G 273A)을 사용하였다. Counter electrode로 백금 전극을, 기준 전극으로는 Ag/AgCl (sat'd KCl)을 사용하였으며, 전해액은 0.1 M의 NaCl을 사용하였다.

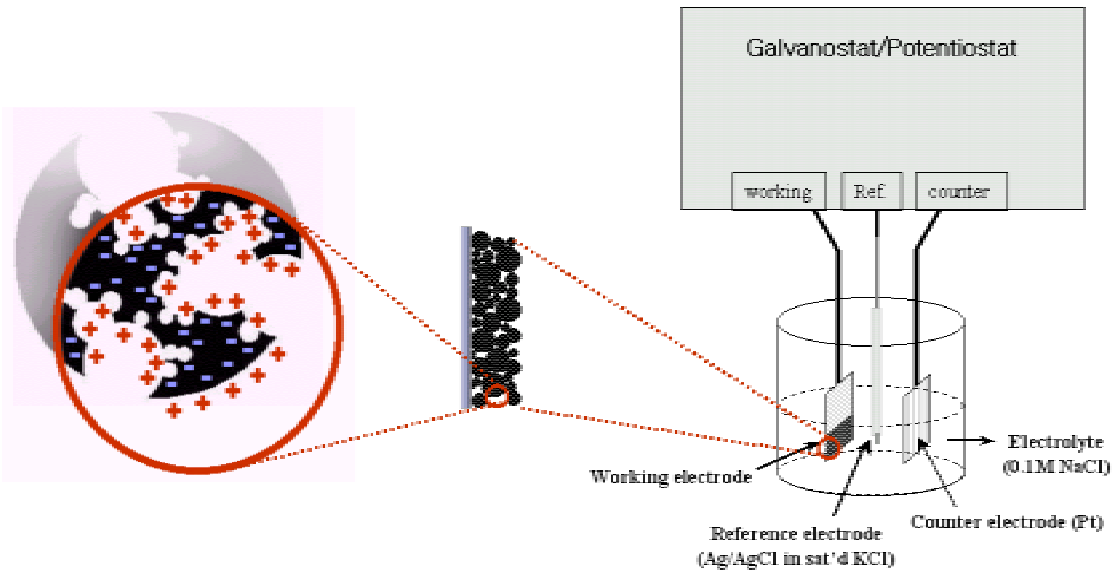

그림 2. Half cell 구성도

결과 및 토론

그림 4는 그림 3의 monel 기판 위에 탄소 나노튜브를 합성한 SEM (scanning electron microscopy) 사진이다. 탄소 나노튜브는 엉켜있으며 비정질 탄소가 거의 없는 매우 높은 수율로 합성되었음을 보여준다.

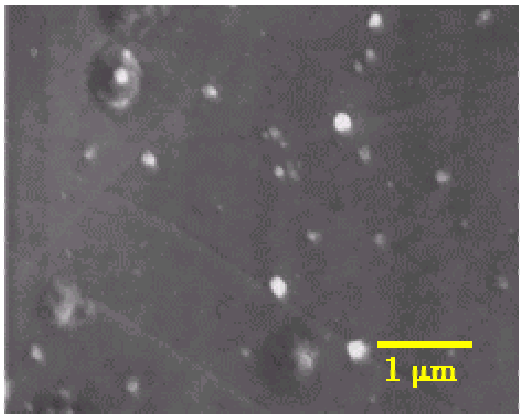

그림 3. SEM image of monel substrate

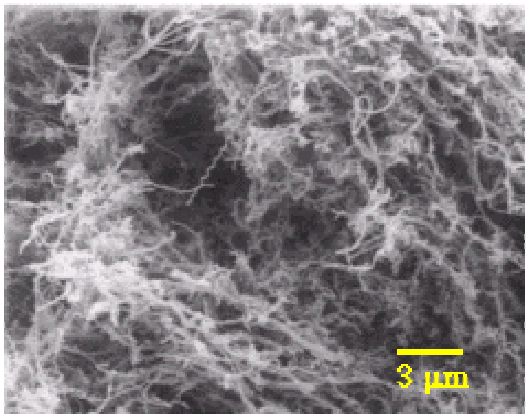

그림 4. SEM image of synthesized carbon nanotubes

CV는 일정 scan rate (V/sec)로 전압을 변화시키며, 이 때 셀에 흐르는 전류를 측정하는 방법이다. 전기이중층 형성 혹은 유사 축전의 원리를 이용한 시스템의 경우, 전류(y축)-전압(x축) 그래프에서 전압에 대해 일정한 전류값으로 나타난다.. 이때, 전류 i (A)와 축전상수 C (F)간에 C=i/s의 관계식이 성립한다. 축전상수 C는 scan rate에 따라 다른 값을 나타내게 된다. Scan rate가 높아짐에 따라 (세공크기가 작아 time constant τ가 큰) 일부 표면을 이용하지 못하게 되고 축전상수는 감소하게 되는데 이는 전극의 동역학적인 특성이다. 전기화학적 반응이 있을 경우, 전류 peak가 나타난다. 전기이중층 형성 혹은 유사 축전의 원리를 이용하는 경우, peak가 없는 전압 구간에서만 작동이 가능하다.

Half cell 테스트에 사용한 NaCl 용액은 Cl^-는 산화되기 어려우며 Na^+는 환원되기 어려우므로 전기이중층 형성 원리를 이용한다고 볼 수 있다. CV는 peak가 없는 -0.35 ~ 0.4 V의 구간에서 테스트하였다. 그림 5는 scan rate가 20 mV/s 일 때 voltage (mV)에 따른 current

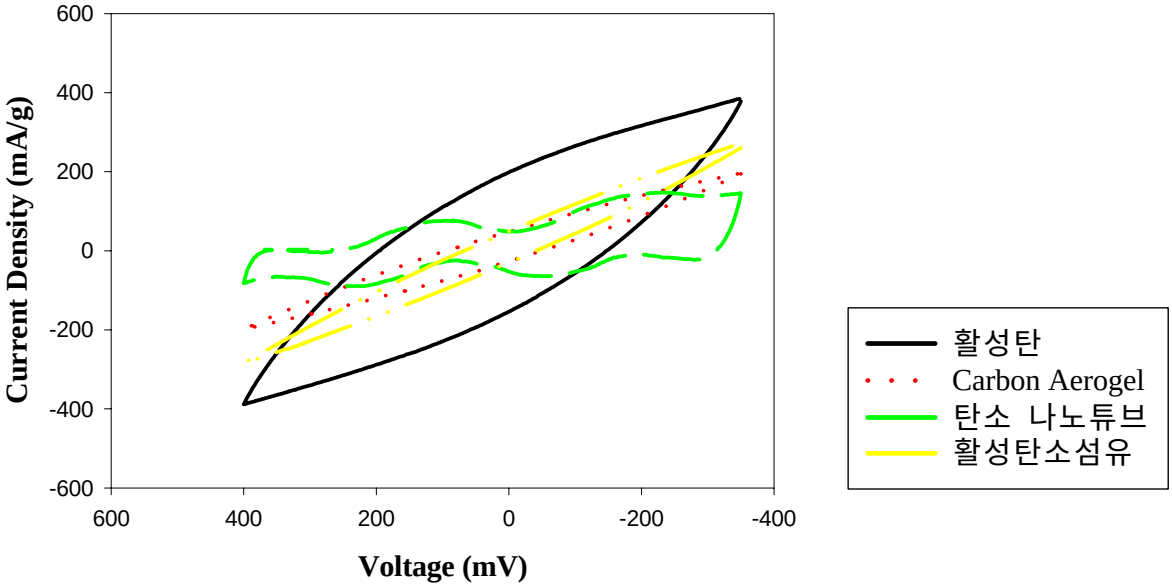

그림 5. Cyclic Voltammetry (scan rate: 20 mV/s)

density (mA/g)를 나타내었다. 여기에서 사용된 무게는 current collector를 제외한 다공성 전극 물질 자체만의 무게이다. 이 scan rate에서는 탄소 나노튜브가 가장 이상적인 모양(직사각형)을 나타낸다. 매우 큰 current density를 나타내는 물질은 활성탄이다. 활성탄소섬유는 미세기공이 많아 이 scan rate에서는 충분히 기공을 활용하지 못해 낮은 current density를 나타낸다고 예측되어진다.

EIS로부터 얻은 가장 낮은 주파수(5 mHz)에서의 축전능을 표 1에 나타내었으며, 물질에 따라 8.3 F/g ~ 69.3 F/g의 값을 나타냈다. 탄소 나노튜브의 경우, 8.3 F/g의 매우 낮은 값을 가지지만 단위 면적당으로 환산하면 0.132 F/g로 가장 큰 값을 가진다. 활성탄소섬유는 비표면적은 2021 m^2/g으로 매우 크지만, 10 Å 이하의 미세기공이 많으므로 실제 이온들이 모든 면적을 활용하지 못해 단위 면적당의 축전량은 작게 측정되었다. 이에 비해 탄소 에어로젤이나 탄소 나노튜브는 중기공 (20 ~ 500 Å)이 많아 이온들이 기공을 활발히 활용할 수 있으므로 단위 면적당의 축전량은 매우 큰 값을 나타낸다. 중기공과 미세기공의 분포는 질소흡착법에 의해 예측할 수 있었다.

또한 표 1에 의하면 높은 비표면적을 가지는 물질이 큰 축전능을 가짐을 알 수 있다. An 등은 single-walled 탄소 나노튜브를 heat treatment함으로써 비표면적을 증가시켰으며 그에 따라 축전능이 높아졌음을 보고하였다[2]. 지금까지의 결과에 heat treatment 방법을 접목시킨다면, 높은 비표면적의 탄소 나노튜브를 전극 물질로 하는 일체형의, 계면 저항이 없으며, 축전능 또한 월등히 높은 전극을 제조할 수 있을 것이다.

표 1. 전극 물질의 미세구조와 축전량 데이터

		비표면적(m^2/g)		기공크기 (Å)		축전량 (f=5 mHz)	
		S_{BET}[i]	S_{BJH}[ii]	D_{BET}[iii]	D_{BJH}[iv]	F/g	F/m^2
분말형 (코팅법)	활성탄	980	355	29	54	38.3	0.039
일체형	활성탄소섬유	2021	421	10	11	69.3	0.034
	Carbon Aerogel	471	322	61	82	36.8	0.078
	탄소 나노튜브	63	85	81	95	8.3	0.132

i BET surface area
ii BJH desorption cumulative surface area of pores between 17 and 3000 Å diameter
iii Average pore diameter (4V/A by BET)
iv BJH desorption average pore diameter (4V/A)

참고문헌

1 R.Andrews et al. Chem. Phys. Lett., 303, 467-474 (1999)
2 K.H.An *et al.*, *Adv. Mater.*, **13**, 497 (2001)