

카본 나노튜브의 표면 처리에 의한 슈퍼캐패시터 용량 변화

Capacity Change of Supercapacitor by Surface Treatment of Carbon Nanotubes

김용태^{1,a}
(Yong-Tae Kim^{1,a})

Abstract

In this study, the capacity change of supercapacitor was investigated by surface treatments of carbon nanotubes as electrode materials with various methods, such as ball-milling, KMnO_4 and $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ acid mixture. Surface treatments generated a number of defects on the surface of carbon nanotubes by attacking on π bond in graphene layer, at which carboxyl groups were introduced. These hydrophilic groups could enhance the capacity by increasing the wettability of carbon nanotube surfaces. However, a drawback of the surface treatment was the decrease of conductivity by the loss of conduction path in graphene layer due to the defect formation. The surface treatment condition should be therefore optimized between hydrophilicity increase and conductivity decrease.

Key Words : Supercapacitor, Carbon nanotubes, Surface treatments, Hydrophilicity, Conductivity

1. 서론

최근 들어 온실가스 과다 배출에 의한 지구온난화 문제가 본격적으로 제기되면서 이산화탄소 배출을 줄일 수 있는 친환경 자동차에 관심이 집중되고 있다. 현재 미래형 친환경 자동차로서 성공 가능성이 높은 것으로 예견되고 있는 타입은 두 가지로 내연기관과 고용량 배터리의 조합에 의해 연비를 개선시킬 수 있어 이산화탄소 배출을 크게 저감할 수 있는 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicles, HEV)와, 수소로부터 전기화학 반응을 통해 직접 전기를 생산하여 이산화탄소 배출이 전혀 없는 연료전지 전기자동차(Fuel Cell Electric Vehicles, FCEV)가 대표적이다[1]. 이 두 가지 타입의 자동차는 경제성이나 편리성 등 여러 가지 측면에서 경쟁적인 기술임에는 틀림없으나 이들의 제작에 있어서 이차전지 또는 슈퍼캐패시터와 같은 에너지 저장장치는 공통으로 요구되는

필수적인 요소이다[2]. 특히 상대적으로 우월한 파워를 갖는 슈퍼캐패시터는 HEV나 FCEV의 보조 전원으로서 매우 적합하며 실제로 FCEV 중 혼다의 FCX 모델과 현대의 모하비 모델에 장착되어 성공적으로 운행되었다.

슈퍼캐패시터는 EDLC(Electrochemical Double Layer Capcitor)라고도 불리우며 전해질과 전극사이에서 전기화학적 이중층을 형성하여 전기에너지를 저장한다. 이는 전극과 전해질 사이에 전자 전달반응이 없는 non-Faradaic process로서 계면에서 실질적인 전자전달이 있는 Faradaic process를 통해 전기에너지를 저장하는 이차전지와는 본질적으로 다르다. 이러한 non-Faradaic process에 의한 전기 에너지 저장은 매우 빠른 충방전 특성을 제공할 수 있으며 전극재료의 구조 변화가 없어 내구성 측면에서도 매우 유리하다. 전극재료는 주로 카본이 사용되어 왔는데 그중에서도 전기이중층은 전극의 표면에서 형성되므로 큰 비표면적을 갖는 활성탄 등이 주로 채용되어 왔다[3]. 최근에는 우수한 전기전도성 및 안정성을 갖고 있는 카본 나노튜브를 이용한 연구가 많이 보고되고 있다[4].

그러나 카본 재료 특히 카본 나노튜브와 같이 완벽한 basal plane만으로 표면을 형성하는 재료의

1. 부산대학교 기계공학부
(부산시 금정구 잠전동 산30)
a. Corresponding Author : yongtae@pusan.ac.kr
접수일자 : 2009. 4. 17
1차 심사 : 2009. 5. 18
심사완료 : 2009. 5. 22

경우 본질적으로 표면특성이 매우 inert하기 때문에 전해액과의 wettability가 떨어져 효율적으로 표면에 전기이중층을 형성하기가 곤란하다. 이는 직접적인 용량감소로 이어지기 때문에 wettability를 개선시키기 위해 표면 친수성을 증가시켜야만 한다. 카본 재료의 표면 친수성을 증가시키는 방법은 그동안 많이 보고되어 왔으며 Ball milling과 같은 기계적인 방법[5]과 산처리 또는 특수 분위기하에서의 열처리와 같은 화학적인 방법들[6,7]이 주가 된다. 그러나 이러한 방법들에 의한 표면 친수성 증가는 대부분이 표면 결합의 형성에 의한 산소함유 관능기의 도입을 통해 이루어지므로 과도한 처리는 그래파이트 구조를 붕괴시켜 전기전도성을 악화시키는 결과를 초래한다.

본 연구에서는 카본 나노튜브의 표면처리 방법에 따라 변화되는 친수성과 전기전도성, 그리고 이로부터 얻어지는 전기이중층 용량에 대해 고찰하였다. 표면처리 방법으로는 기계적인 방법인 Ball milling과 화학적인 방법인 KMnO_4 및 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 처리 등을 통해 수행하였으며 FT-IR, Boehm titration, 4탐침법, 순환전위법 등을 통해 특성을 규명하였다.

2. 실험

2.1 카본 나노튜브의 표면처리

전극재료로서 일반적인 CVD 방법에 의해 제작된 다중벽 카본 나노튜브(Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWNT, 일진나노텍)를 사용하였으며 공기분위기 하에서 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 정제하였다. 정제된 MWNT(이하 P-MWNT)는 표면처리를 위해 Ball milling, KMnO_4 및 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 처리를 실시하였으며 얻어진 샘플의 명칭은 이하에서 각각 B-MWNT, K-MWNT, A-MWNT로 표기한다. B-MWNT는 공기분위기 하에서 Planetary ball mill 장치(Fritsch P7)를 이용하여 상온, 400 rpm 조건에서 1시간동안 실시하여 얻어졌다. K-MWNT 및 A-MWNT는 각각 1M KMnO_4 용액 및 진한 황산/질산 혼합산 용액(98% H_2SO_4 : 70% HNO_3 = 3 : 1, 부피비)용액 상에서 $70\text{ }^\circ\text{C}$, 1시간동안 처리하여 제조하였다.

2.2 친수성 평가

도입된 산소함유 관능기를 평가하기 위해 FT-IR (AVATAR-360, Nicolet)을 이용하였으며 KBr에

회석시켜 제작된 펠렛을 이용하여 측정하였다. 관능기의 정량적인 평가를 위해서는 Boehm titration 기법을 이용하였으며 산소함유 관능기 중 카르복시기의 양을 주로 측정하였다.

2.3 구조 및 전기전도도 평가

그래파이트 구조의 완결성은 FT-Raman (LABRAM, ISA)을 이용하여 분석되었다. 샘플은 분말형태로 측정하였으며 광원은 He-Ne Laser(파장=632 nm)를 사용하였다. 전기전도도는 나노튜브를 200 kgf/cm^2 의 고압에서 압축하여 제조한 펠렛을 이용하였으며 전형적인 4탐침법을 통해 측정되었다.

2.4 슈퍼캐패시터 용량 평가

슈퍼캐패시터 용량은 Potentiostat (VSP, Bio-Logic)을 이용하였으며 순환전위법을 통해 평가되었다. 작업전극은 GC 전극 상에 MWNT (80%), Acetylene black (10%), PVdF (10%)로 구성된 슬러리를 코팅하여 제작되었으며 기준전극은 포화 칼로멜전극(SCE), 상대전극은 백금 와이어가 사용되었다. 전해질은 1M 황산 수용액을 사용하였으며 10분간 질소 퍼징 후 100 mV/s 의 scan rate로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 표면처리에 의해 변화된 MWNT의 FT-IR 스펙트럼을 보여준다. 표면처리 전의 P-MWNT에서는 C=C 결합의 스트레칭에 해당하는 1570 cm^{-1} 부근의 피크와 더불어 C=O 스트레칭에 해당하는 1630 cm^{-1} 부근의 피크가 나타나는데 이는 정제를 위한 열처리시 표면에 부분적으로 결합이 생겨 산소함유 관능기 나타났음을 의미한다. 그러나 카르복시기의 C=O 스트레칭에 해당하는 1720 cm^{-1} 부근의 피크는 표면처리에 방법에 따라 큰 차이를 보였는데 A-MWNT > K-MWNT > B-MWNT 순으로 큰 피크가 나타났으며 이를 통해 강한 혼합산으로 표면처리를 하는 것이 친수성에 가장 큰 영향을 미치는 카르복시기의 형성에 유리하다는 것을 확인할 수 있다. Ball milling의 경우 결합은 많이 생성되어 1630 cm^{-1} 부근의 피크는 크게 나타나나 카르복시기의 형성은 미미한 것을 알 수 있다. 따라서 Ball milling은 나노튜브에 결합만 형성하고 친수성기의 형성은 부족해 불리한 방법임을 추측할 수 있다.

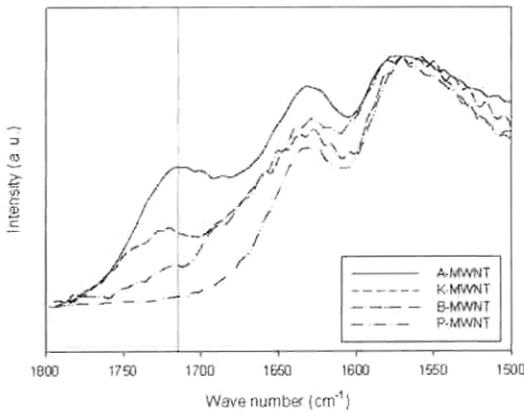


그림 1. 표면 처리에 의한 FT-IR 스펙트럼 변화.
 Fig. 1. Change of FT-IR spectrum by surface treatment.

이러한 카르복시기의 양은 Boehm titration 기법에 의해 정량화할 수 있다. 그림 2에 나타나듯이 혼합산에 의한 카르복시기의 형성이 가장 활발한 것을 확인할 수 있으며 이는 FT-IR의 결과와도 일치한다. 따라서 친수성을 증가시키기 위해서는 강한 혼합산 처리가 가장 유리한 것을 확인할 수 있었다.

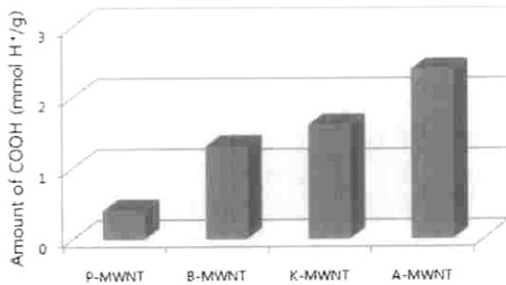


그림 2. Boehm titration에 의한 친수성 카르복시기 정량 평가.
 Fig. 2. Quantitative analysis of hydrophilic carboxyl group by Boehm titration.

표면처리에 의해서 친수성이 증가하는 과정은 표면 결함의 형성에서부터 시작된다. 즉, 기계적 충격 또는 화학적 라디칼이 그래파이트 표면 구조의 이중 결합을 공격하여 결함을 형성하며 이때 공기 분위기 또는 수용액 중에서는 결함에 산소 함유 관능기가 도입되어 공격이 마무리되게 된다. 따

라서 친수성을 증가시키는 과정은 필연적으로 구조 붕괴를 불러오며 심각할 경우 전기전도도에 큰 영향을 미치게 된다. 표면 처리에 따른 구조의 변화는 FT-Raman 스펙트럼을 통해서 관찰할 수 있다. FT-IR 스펙트럼에서 표면처리와 더불어 산소 함유 관능기가 증가하는 것을 확인할 수 있었는데 FT-Raman에서도 이러한 경향은 직접적으로 관찰된다. 그림 3에서 확인되었듯이 표면처리한 나노튜브

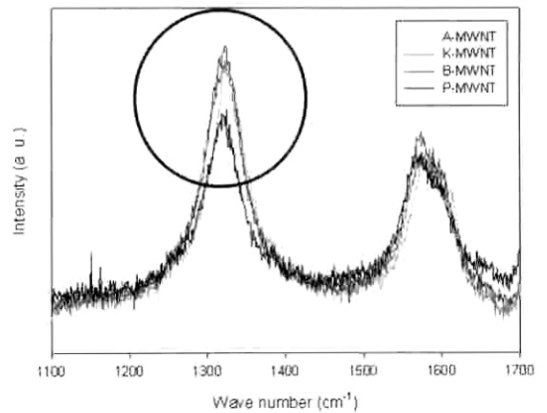


그림 3. 표면 처리에 의한 FT-Raman 스펙트럼 변화.
 Fig. 3. Change of FT-Raman spectrum by surface treatment.

에서 1370 cm^{-1} 부근의 피크가 강하게 나타나는 것을 확인할 수 있는데 이는 구조의 결함에 해당하는 D-band로서 표면처리 후 구조 결함이 생성되었음을 보여준다. 특히 B-MWNT의 피크가 가장 큰 것을 볼 수 있는데 이는 예상되었던 바대로 Ball milling에 의해 구조 결함이 가장 많이 발생되었음을 의미한다. 따라서 Ball milling 방법은 친수성은 효율적으로 개선시키지 못하면서 구조 결함만 많이 생성하는 방법으로 본 연구의 목적에는 매우 불리한 방법임을 알 수 있다.

나노튜브 표면에 형성된 구조적인 결함은 전기 전도도에 치명적인 영향을 미친다. 일반적으로 그라파이트에서의 전기전도도는 층간축인 c축보다는 층내에서의 전도가 우세한 것으로 알려져 있는데 표면에 형성된 구조 결함은 이러한 층내 전도를 어렵게 만들어 전도도를 저하시킨다. 본 연구에서는 전기전도도 측정을 위해 일반적으로 사용되는 4탐침법을 이용하였다. 그러나 나노튜브 자체가 파

우더 형태로는 4탑침법 적용이 곤란하여 펠렛형태로 제작하여 평가하였기 때문에 나노튜브 자체의 전기전도도를 정밀하게 표현하는 것은 불가능하나 처리에 따른 전도도의 경향은 확인할 수 있었다. 그림 4에 나타나듯이 전기전도도는 표면 처리하지 않은 P-MWNT에서 가장 큰 값을 나타냈다. 이는 예상한대로 표면 구조에 결함이 없는 상태이기 때문에 전도채널을 그대로 유지한 결과라고 판단된다. 그러나 표면 처리한 샘플의 경우 전도도의 감소 방향은 친수성이 증가하는 방향과 어느 정도 일치하였으나 B-MWNT의 경우 가장 낮은 값을 보였다. 이는 FT-Raman에서도 확인되었듯이 표면 구조의 붕괴가 가장 큰 결과로 판단된다. 따라서 친수성 개선을 위한 표면처리는 용량 개선에 유리한 측면과 더불어 전기전도도 감소라는 불리한 점을 동반하기 때문에 적절한 방법이 고려되어야 하며 그 조건이 최적화되어야만 한다.

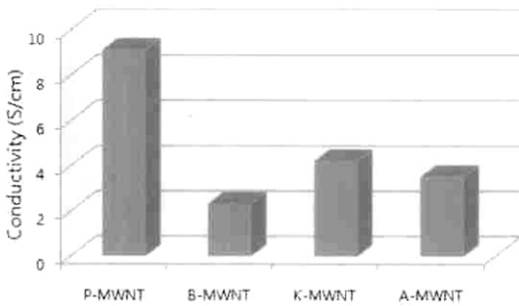


그림 4. 표면 처리에 의한 전기전도도 변화.
Fig. 4. Change of electronic conductivity by surface treatment.

최종적으로 표면처리에 의한 친수성 개선 및 전기전도도 저하가 슈퍼커패시터 용량에 미치는 영향을 고찰하기 위해 순환전위법을 이용한 축전용량 평가를 실시하였다. 얻어진 CV curve의 형태는 전형적인 Rectangular shape을 나타냈으며 용량은 $\int IdV/v$ 값(여기서 I : 전류, V : 전압, v : scan rate, 즉, CV curve에서의 둘러싸인 면적을 scan rate로 나누어준 값, 면적이 클수록 용량이 커짐)을 샘플의 질량으로 나누어 계산하였다. 얻어진 용량은 P-MWNT, B-MWNT, K-MWNT, A-MWNT 순으로 각각 15.3, 19.6, 26.4, 41.2 F/g이었다. 이는 친수성 크기의 순서와 정확히 일치하는 반면 구조 결함의 크기와는 큰 연관성을 찾을 수 없다. 결국 표면 결함보다는 친수성 정도가 용량과 더욱 밀접

한 관계를 갖는 것으로 확인되었다. 따라서 표면 처리를 통해 용량을 개선시키고자 할 경우 친수성을 증가시키기 위하여 카르복시기를 최대한 도입할 수 있는 조건을 확립해야 한다. 친수성의 개선은 wettability 증가에 의한 용량 개선 뿐만 아니라 작용기 자체가 유사용량을 갖을 수 있다는 측면에서 또한 중요하다. 그림 4에 나타나듯이 0.45 V (SCE 대비) 근방에서 피크가 보이는 것을 확인할 수 있는데 이는 카르복시기 자체의 redox 반응에 의한 유사용량 전류이다. 그러므로 친수성의 증가는 wettability와 유사용량 두가지 모두를 향상시킬 수 있으며 이를 통해 슈퍼커패시터의 용량을 큰 폭으로 개선시킬 수 있다.

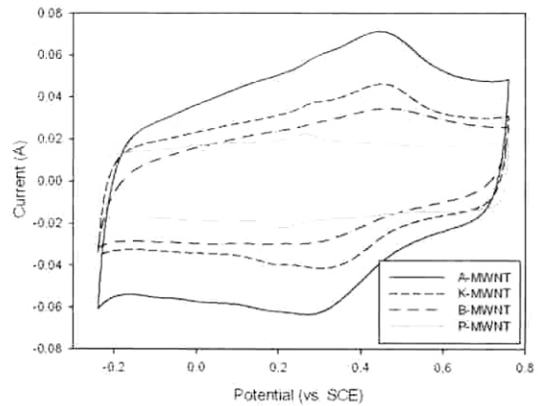


그림 5. 표면 처리에 의한 슈퍼커패시터 용량 변화.
Fig. 5. Change of capacitance by surface treatment.

4. 결론

본 연구에서는 전극재료로서 카본 나노튜브의 슈퍼커패시터 용량을 개선시키기 위한 표면처리 영향을 고찰하였다. 표면 처리는 기계적인 Ball milling과 화학적인 $KMnO_4$ 및 H_2SO_4/HNO_3 처리 등을 통해 수행하였으며 각각의 처리에 의한 표면 친수성 및 구조의 변화, 전기전도도의 변화 그리고 최종적으로 슈퍼커패시터 용량의 변화를 관찰하였다. 모든 표면 처리된 샘플에서 뚜렷한 친수성 증가를 보였으며 특히 강한 혼합산으로 처리된 샘플에서 가장 큰 친수성의 개선을 확인할 수 있었다. 그러나 Ball milling 처리된 샘플의 경우 친수성 증가는 미미한 반면 구조 붕괴가 매우 심각하였다. 이러한 구조의 붕괴는 전기전도도와 직접적으로

연관되며 무처리 샘플에서 가장 우수한 전기전도도를 확인할 수 있었다. 최종적으로 용량 평가를 실시한 결과 강한 혼합산으로 처리된 샘플이 무처리 샘플에 비해 2.5배 이상의 큰 용량을 얻었으며 용량의 순서는 친수성 크기 순서와 일치하였다. 따라서 수계 슈퍼캐패시터 용량에 지배적으로 영향을 미치는 인자는 전기전도도 보다는 친수성으로 확인되었으며, 이를 위해 표면 처리 과정을 최적화시킬 경우 슈퍼캐패시터의 성능을 큰 폭으로 개선시킬 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

- [1] 양민복, "미래형 자동차", 인터비전, p. 183, 2007.
- [2] B. E. Conway, "Electrochemical supercapacitor: Scientific fundamentals and technological applications", Kluwer academic, p. 609, 1999.
- [3] I.-J. Kim, S.-Y. Lee, and S.-I. Moon, "Effect of composite conductor of on characteristics of electric double layer capacitor", J. of KIEEME (in Korean), Vol. 17, No. 1, p. 107, 2004.
- [4] K. H. An, W. S. Kim, Y. S. Park, Y. C. Choi, S. M. Lee, D. C. Chung, D. J. Bae, S. C. Lim, and Y. H. Lee, "Supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes", Adv. Mater., Vol. 13, p. 497, 2001.
- [5] Y. Sun, A. Zhang, Y. Yin, Y. Dong, C. Ming, C. Yi, X. Zhang, and J. Hong, "The investigation of adsorptive performance on modified multi-walled carbon nanotubes by mechanical ball milling", Mater. Chem. Phys., Vol. 101, p. 30, 2007.
- [6] C.-H. Kim, S.-I. Pyun, and H.-C. Shin, "Kinetics of double-layer charging/discharging of activated carbon electrodes: role of surface acidic functional groups", J. Electrochem. Soc., Vol. 149, p. A93, 2002.
- [7] E. Frackowiak, S. Delpeux, K. Jurewicz, K. Szostak, D. Cazorla-Amoros, and F. Beguin, "Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation", Chem. Phys. Lett., Vol. 361, p. 35, 2002.