

한국에너지공학회(2003년도)
추계 학술발표회 논문집 P143-148

탄소재료를 이용한 NaCl 용액에서 전기용량적 탈이온에 대한 연구

양천모[†], 최운혁^{*}, 조병원, 조원일, 윤경석^{**}, 한학수^{*}
한국과학기술연구원 나노환경연구센터, 연세대학교 화학공학과^{*}
경원엔터프라이즈(주)^{**}

A Study on the Capacitive Deionization of NaCl Solution with Carbon Materials

Chun-Mo Yang[†], Woon-Hyuk Choi^{*}, Byung Won Cho,
Won Il Cho, Kyung Suk Yun^{**}, Hak-Soo Han^{*}

Eco-Nano Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791,
Korea

^{*}Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134 Sinchon-dong,
Seodaemun-gu, Seoul, Korea

^{**}Kyungwon Enterprise Corporation, Korea

[†]e-mail: yvm@kist.re.kr

1. 서 론

Capacitive deionization (CDI) 공정은 다른 해수의 담수화 방법[1~3]들에 비해 에너지 소비량이 적고, 이온 교환법[1]의 경우와 같이 이온교환 수지 막의 재생 시에 사용되는 H₂SO₄나 HNO₃와 같은 산 세정 및 NaOH 등의 염기 세정에 의한 2차 오염이 없어 환경 친화적인 공정이며, 또한 유지 보수도 간단하다는 장점을 가지고 있어 새로운 해수의 담수처리 방법으로 연구가 진행되고 있다[2,3]. CDI 공정에 사용하는 전극으로 다공성 탄소 전극이 유리한데, 다공성 탄소전극은 넓은 표면적을 가지고 있고, 기공의 크기 조절이 용이하며, 화학적으로 안정하기 때문에 CDI용 전극 활물질로서 사용되고 있다. 최근 연구에서 CDI 공정에 많이 사용되고 있는 탄소에어로젤은 탄소 입자가 전부 연결되어 있는 내부구조를 가지고 있어 탄소에어로젤을 이용한 전극의 전기 저항이 매우 작기 때문에 공정상 에너지 효율을 크게 증가 시킬 수 있고, 전기전도성이 우수한 특징을 가지고 있다[4,5]. 본 연구는 CDI 공정에 사용하는 탄소에어로젤 소재를 대체하기 위한 목적으로 다공성 탄소재료인 활성탄소(BP-25: specific surface 2500 m²/g, Kansai Coke & Chemicals Co. Ltd), 탄소나노튜브(MWNT type, 10~20 nm diameter, ILJIN Nanotech), 그리고 탄소나노섬유(straight type, 130~150 nm diameter, Nanomirae Co. Ltd) 등을 사용하여 각각의 탄소소재로 제작한 전극의 CDI 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

CDI 공정에 다공성 탄소전극재료로서 활성탄소, 탄소나노튜브, 그리고 탄소나노섬유를 사용하였다. 활성탄소 전극제조는 경우, 다른 탄소재료에 비해 자체 벌크 저항이 크고, 전극 제조 시 고분자 결합제를 사용하기 때문에 활성탄소 입자들 사이의 접촉저항이 커지게 되어

[6], 전도도 향상과 내부저항을 줄여주는 도전체로서 acetylene black (A.B, moisture 0.03 wt.%, ash 0.001 wt.%, bulk density 12.9 lbsft³, surface area 80 g²/m, supplied by Osaka Gas)을 20 wt.% 첨가하여 제조하였다. 용매로는 아세톤과 NMP (nitromethanetrispropanol, Aldrich)를 혼합하여 사용하였다. 각각의 탄소전극 물질과 결합재가 혼합된 슬러리를 고속 교반기(homogenizer, AM-10, Nissei Co. Ltd)에서 5,000 rpm의 교반속도로 1시간 동안 균일하게 교반한 후 적당한 점도에서 전류 집전체인 foamed Ni을 침지하여 CDI용 5 x 5 cm² 크기의 탄소전극을 제조하였다. CDI 특성은 Maccor (series 4000)를 이용하여 충-방전 실험을 실시하였는데, 단위 셀을 이용하여 1,000 ppm NaCl 용액에서 1단계 0.9 V에서 5분 충전, 2단계 - 0.001 V에서 5분 방전, 3단계 1분 휴지(rest) 과정을 각각 10회 반복하여 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 시간에 따른 충·방전 전류변화

Figure 1은 각각의 다공성 탄소전극을 이용하여 조립된 cells의 충전과 방전을 10회 반복하여 1,000 ppm의 NaCl 용액에서 충-방전 시간에 대한 전류변화를 나타낸 그림이다.

그림에서 알 수 있듯이 이러한 전류 값의 변화는 충전 시 실제 NaCl 수용액에서 양이온과 음이온이 분리되어 탄소전극에 흡착하는 양과 방전 시 탄소전극에서 이온들이 분리되어 나오는 특성을 탄소 물질에 따라 보여주고 있다. Figure 1(a)는 활성탄소 전극을 이용한 cell의 시간에 대한 충-방전 전류 변화를 나타낸 그림이다. 충-방전 전류 변화가 다른 탄소전극에 비해 완만한 곡선으로 나타나는 특성을 보였다. 충전이 완료되는 평형구간까지 3분정도 소요되었으며, 방전 전류의 경우 매우 완만한 방전 전류변화를 보이며 방전이 완료되는 평형구간까지 4분 이상 소요되는 것을 알 수 있었다. 또한 10회 반복에 따른 충-방전 전류 사이클 특성은 값의 변화가 크지 않음을 알 수 있다. 이는 활성탄소는 다른 탄소재료와는 달리 닫힌 기공구조를 가진 물질이기 때문에 충-방전 시 다른 다공성 탄소 물질과 비교해 전기전도성이 낮아 충-방전 시간이 오래 걸리고, 비표면적이 크기 때문에 충전과 방전에 따르는 전류값의 감소가 적은 것으로 판단된다. Figure 1(b)의 탄소나노튜브 전극을 이용한 cell의 경우, 1회 사이클에서 충전 전류 값이 올라갔다 내려오는 현상을 보이는데, 이는 활성탄소를 제외한 다른 탄소전극의 1회 사이클에서도 동일하게 나타나는 현상으로, 충전 시 탄소전극이 수용성 전해질과 충분히 접촉하지 못해 젖음성이 떨어져 생기는 현상으로 판단된다.

탄소 전극물질마다 용액과의 젖음성이 다르고, 공정상 1회 사이클을 시작하는데 걸리는 시간이 달라 실험상 발생하는 오차로 그 크기가 달라 1회 사이클의 전류 값이 같은 물질로 만든 탄소전극이라도 조금씩 다르게 나타났다. 탄소나노튜브는 충-방전 전류 변화에서 알 수 있듯이 전기전도성이 우수하여 충-방전 시 이온의 이동이 다른 탄소 전극에 비해 빠르게 진행되기 때문에 1분 이내에 충-방전 전류의 평형 구간이 생기는 특징을 가지고 있었다.

또한 방전 시에 1회와 2회 사이클과의 전류 값 변화가 심하여 1회 사이클에 대한 2회 사이클의 전류 값이 63% 감소하는 것으로 나타났다. 그리고 2회 사이클 이후에는 전류 값의 감소가 크지 않고 평형을 유지하는 것으로 나타났다. 이는 탄소나노튜브가 다중벽 구조이고, 직경이 10~20 nm로 Na⁺ 0.19 nm, Cl⁻ 0.362 nm 크기인 이온들이 1회 충전 시 탄소나노튜브

의 다중벽 사이 기공으로 들어가 쌓여 방전 시에 나오지 못하기 때문에 나타나는 현상이라 사료된다. 이런 현상은 Figure 1(c)에서 기공이 없는 구조를 가진 탄소나노섬유의 경우, 지름이 130~150 nm로 탄소나노튜브 보다 10배 정도 굵으며, 기공 사이의 공간도 넓어 2회 사이클에서 전류량이 급격히 감소하는 현상이 나타나지 않았으며, 충전과 방전 평형구간에 이르는 시간도 충-방전 시 3분으로 나타났다. Figure 1(d)는 탄소에어로젤 전극을 이용한 cell의 경우, 충-방전 그래프의 전류변화 기울기가 가장 컸으며, 평형구간에 이르는 시간도 전기전도성이 우수하여 충-방전 시 2분으로 활성탄소와 탄소나노섬유에 비해 빠르게 나타남을 알 수 있었다.

3-2. 탄소 물질에 대한 충-방전 전하량 비교

Figure 1의 시간에 대한 전류변화 그래프를 이용하여 각각 탄소 물질의 사이클에 따른 전류 값의 적분을 통해 계산된 전하량을 나타낸 그림이며, Figure 2는 각 탄소 물질에 대한 사이클에 따른 충-방전 전하량을 각각 비교하여 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 충전 전하량의 경우 활성탄소를 제외한 탄소물질에서 Figure 1의 시간에 대한 전류변화에서 보이는 차이와 같이 1회 사이클에서 2회 사이클로 갈 때 젖음성의 문제로 인한 전류 값의 저하 현상이 나타났다. 세 물질 모두 2회 사이클부터는 충전 전하량이 안정화되어 일정하게 유지하는 것을 알 수 있었다. 방전 전하량은 사이클에 따라 비교적 일정하게 유지됨을 알 수 있는데, 이는 첫 사이클에서 충분히 탄소재료 전극의 젖음성이 향상되어 1회 사이클 이후 더 이상의 방전 시에는 젖음성의 변화가 거의 적었음을 나타내는 것으로 판단된다.

충전과 방전 시 활성탄소의 경우, 탄소물질들 중 2500 m²/g의 가장 큰 비표면적을 가지고 있기 때문에 평균 충전과 방전 전하량이 각각 0.229 [A · min]와 0.143 [A · min]으로 가장 높은 것을 알 수 있었으며, 탄소나노튜브의 경우, 평균 방전 전하량 값이 활성탄소 (0.143 [A · min])에 비해 60% (0.058 [A · min])정도로 크게 감소하는 것을 확인하였다. 탄소나노튜브의 낮은 평균 방전 전하량은 충-방전 전류 그래프에서도 나타났듯이 보다 짧은 시간동안 충-방전의 완료에 이르는 평형구간이 나타났기 때문이며, 이온들을 흡착하거나 탈착시킬 수 있는 표면과 기공이 잘 발달하지 못한다 기인하는 것으로 사료된다. 시간에 따른 전류변화 그래프에서 2회 사이클의 전류 값 감소 현상이 심하게 보였으나 실제 계산된 전하량에서는 1회와 2회 사이클의 차이가 나타나지 않음을 볼 수 있다. 이는 충-방전 시간을 각각 5분으로 고정하였기 때문에 실험해 짧은 시간의 반응에서는 별다른 차이가 없어서 전체적인 값의 차이가 나타나지 않은 것으로 판단된다. 탄소나노튜브가 CDI용 탄소전극으로의 가능성을 조사한 결과, 1분이라는 가장 짧은 시간에 충전과 방전에 이르는 평형 전류가 나타나는 우수한 특성을 보였지만, 충-방전 시에 얻어지는 전하량이 매우 적으며, 또한 이 소재의 합성이 어려워 다른 물질에 비해 가격이 고가이기 때문에 많은 양의 탄소재료를 사용되는 CDI 공정용 전극에는 적합하지 않은 것으로 판단된다.

Figure 3은 방전시 활물질의 무게를 고려한 탄소물질에 대한 사이클에 따른 비전하량과 충-방전 전하량 효율을 나타낸 그림이다. 탄소전극을 제작할 때 원료 물질의 무게를 5 g으로 고정하였지만, 탄소물질들 사이의 밀도 차이에 기인한 부피의 차이가 커서 전류 집전체인 foamed Ni에 들어가는 활물질의 양이 상이하기 때문에 비전하량의 비교는 중요하다.

CDI용 탄소전극으로 사용되는 활물질의 양에 따른 전하량을 비교함으로써 단위 무게 당 전하량을 비교하여 CDI 특성을 비교하였다. 그림에서 알 수 있듯이 첫 번째 사이클의 경우 탄소전극이 충분히 수용성 전해질과 접촉하여 충분히 젖는데 걸리는 시간이 탄소 물질에 따라 다르고, 실제 충전 전류 그래프에서 전류 값이 활성탄소를 제외한 나머지 물질들에서 올라갔다 내려오는 현상을 보여 전하량 값에도 차이가 생기기 때문에 두 번째 사이클부터 회복되어 탄소전극이 가진 실제 전하량을 나타내므로 두 번째 사이클 이후를 기준으로 하여 비교하였다. Figure 3(a)에서 알 수 있듯이 상대적으로 밀도가 작은 물질인 탄소나노튜브와 탄소에어로겔을 이용한 전극에서 각각 0.486 [A · min / g], 0.593 [A · min / g]의 높은 평균 비전하량 값을 나타내었다. Figure 3(b)에서 알 수 있듯이 탄소에어로겔 전극의 경우, 충-방전 전하량 효율이 63.98%로 가장 높게 나타났고, 활성탄소 전극(62.45%)과 탄소나노섬유 전극(56.50%)을 이용한 cell에서도 비교적 안정하게 나타났다. 하지만 탄소나노튜브는 가장 낮은 51.33%의 충-방전 전하량 효율을 보여 다른 물질들에 비해 충-방전 전하량 효율이 떨어짐을 알 수 있었다. 이는 Figure 3에서 보듯이 방전시, 활물질의 무게당 평균 비전하량은 밀도가 적은 탄소나노튜브에서 0.486 [(A · min)/g]으로 비교적 높게 나타났으나 충전된 이온들이 방전시 탈착되지 않기 때문에 나타나는 결과라고 사료된다. Table 1은 다공성 탄소 물질들의 활물질 양과 충전과 방전 시 평균 전하량, 평균 방전 비전하량 그리고 충-방전 전하량 효율을 비교, 정리하여 나타내었다. 평균 충전 전하량은 활성탄소가 0.229 [A · min]으로 가장 크게 나타났고, 큰 지름을 가진 탄소나노섬유는 0.200 [A · min]의 평균 충전 전하량을 나타내었다. 평균 방전 전하량의 경우, 활성탄소가 0.143 [A · min]으로 가장 크게 나타났고, 탄소에어로겔과 탄소나노섬유가 활성탄소의 80%에 해당하는 0.113 [A · min]과 0.119 [A · min]의 방전 전하량을 각각 나타내었다. 평균 방전 비전하량의 경우 밀도가 낮아 활물질이 적게 들어간 탄소에어로겔이 0.593 [(A · min) / g]으로 가장 우수하였고, 탄소나노튜브도 0.486 [(A · min) / g]으로 비교적 우수하게 나타났으며, 탄소나노섬유가 탄소에어로겔 비전하량의 22%인 가장 낮은 0.129 [(A · min) / g]를 나타냈다. 충전과 방전시 전하량 효율은 비교적 저가이며, 다른 탄소물질에 비해 넓은 비표면적을 가지고, 합성이 용이한 활성탄소의 경우에서 62.450%로 우수하게 나타났다.

4. 결 론

CDI용 전극활물질로서의 다공성 탄소재료에 대한 CDI의 특성을 조사하였다. 활성탄소의 경우, 충-방전 시간이 약 5분으로 오래 걸리는 단점이 있으나, 각각 0.229 [A · min]과 0.143 [A · min]으로 가장 많은 평균 충전과 방전 전하량을 나타내었고, 탄소나노튜브는 1분의 가장 짧은 충-방전 시간을 가지고 있으나 각각 0.113 [A · min]과 0.058 [A · min]의 가장 낮은 평균 충전과 방전 전하량을 나타내었으며, 탄소나노섬유는 평균 방전 비전하량이 0.129 [(A · min) / g]으로 가장 낮은 평균 방전 비전하량을 갖는 것으로 나타났다. 탄소에어로겔의 경우, 0.593 [(A · min) / g]의 가장 우수한 평균 방전 비전하량과 0.119 [(A · min)]의 높은 평균 방전 전하량을 보였다. CDI용 전극물질로 활성탄소를 이용한 경우, 충전과 방전시에 62.45%의 전하량 효율을 나타내어 탄소에어로겔(63.98%)과 거의 동일하게 우수한 CDI 특성을 나타내었다.

Acknowledgement

This work was supported by Korea Research Council Fundamental Science & Technology (KRCFST).

참 고 문 헌

1. Andrew porteous, *Desalination Technology*, Applied Science Publishers, London(1983).
2. J. C. Farmer, D. V. Fix, G. V. Mark, R. W. Pekala, J. K. Poco, "Capacitive Deionization of NH_4ClO_4 Solutions with Carbon Aerogel Electrodes" , *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 1007 (1996).
3. J. C. Farmer and D. V. Fix, "Capacitive Deionization of NaCl and NaNO_3 Solutions with Carbon Aerogel Electrodes" , *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 159 (1996).
4. U. S. patent 5,415,768 (1995).
5. U. S. patent 5,425,858 (1995).
6. J. C. Farmer, S. M. Bahowick, J. E. Harrar, D. V. Fix, R. E. Martinelli, A. X. Vu and K. L. Carroll, "Electrosorption of Chromium Ions Carbon Aerogel Electrodes as a Means of Remediating Ground Water" , *Energy & Fuels*, **11**, 337 (1997).

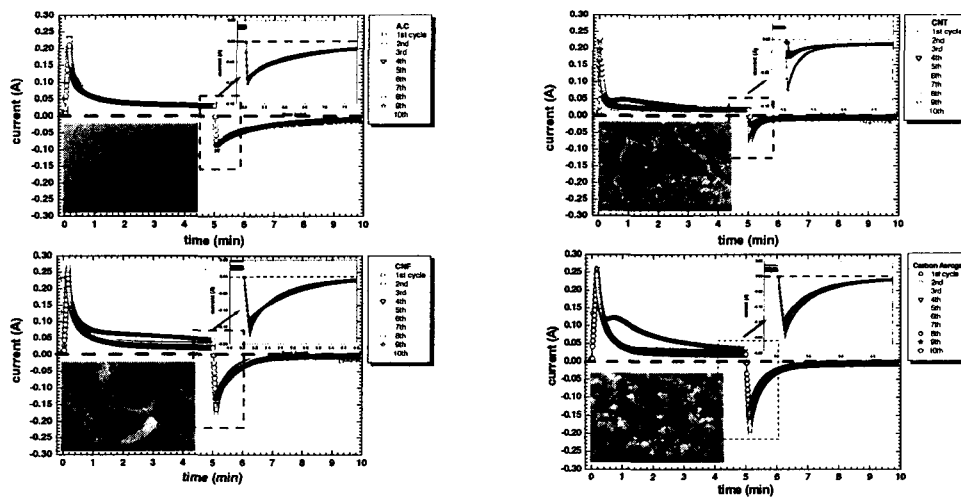
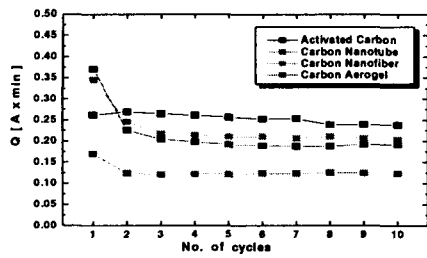
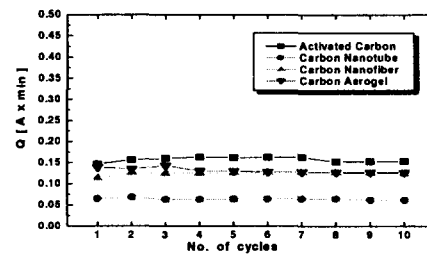


Figure 5. Cyclic charge-discharge current profiles of electrodes using porous carbon-nano materials as a function of time.

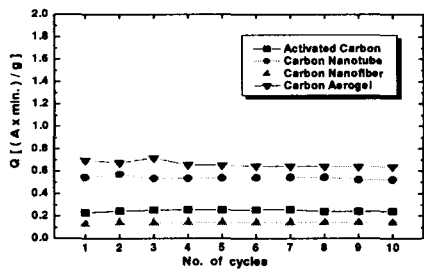


(a)

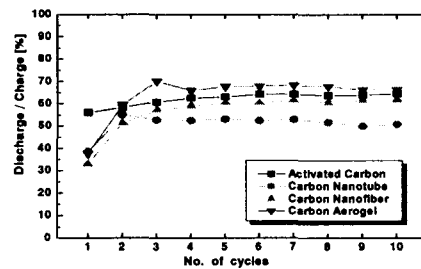


(b)

Figure 2. The coulombic profiles of electrodes using porous carbon-nano materials at (a) charge and (b) discharge as a function of number of cycles.



(a)



(b)

Figure 3. (a) discharged specific-coulombs and (b) coulombic efficiencies using porous carbon-nano materials as a function of number of cycles.

Table 1 Comparisons of Average Coulombs, Average Discharge Specific-Coulombs and Coulombic Efficiencies with Different Kinds of Porous Carbon Materials

	Activated Carbon	Carbon Nanotube	Carbon Nanofiber	Carbon aerogel
Average charge-coulomb [A · min]	0.229	0.113	0.200	0.186
Average discharge-coulomb [A · min]	0.143	0.058	0.113	0.119
Average discharge specific-coulomb [(A · min) / g]	0.223	0.486	0.129	0.593
Coulombic efficiencies [%]	62.45	51.33	56.50	63.98