

탄소나노튜브와 루테늄 산화물 복합재의 전극물질 특성 분석
Hydrous RuO₂/treated CNT nanocomposites for electrochemical capacitor

김영자^{a*}, 김종휘^a, 이홍로^b, 박재승^b

^a한국에너지기술연구원 에너지저장실험실 · ^b충남대학교 재료공학부 나노소재전공

1. 서론

기존에 사용되어 오던 전기화학 커패시터 용 전극소재는 높은 비표면적을 이용할 수 있는 활성탄이나 내부 재료 자체의 가역적인 산화·환원 반응을 이용할 수 있는 금속 산화물질 또는 전도성 고분자 물질을 사용해왔다. 활성탄의 경우 높은 비표면적을 갖고 있어 넓은 면적에 걸쳐 전기이중층을 형성하게 함으로써 상당한 양의 비 축전 용량을 발현할 수 있다. 그러나 기지조직 내에 매우 많은 미세 기공들을 가지고 있어 전기 전도성에 한계가 있다. 그리고 금속 산화물질의 경우 산화·환원 반응을 이용하여 매우 높은 용량을 발현한다. 특히 루테늄 산화물의 경우 수화된 형태로 존재할 경우 이론적으로 1360F/g이 가능하다. 실제로 768F/g 발현이 가능하다고 발표되고 있다^{1),2)}. 그러나 재료자체가 고가이고 중량이 높아 전극 물질로 사용 시 에너지 효율 측면에서 추천될 수 없는 재료이다. 전도성 고분자를 전극 물질로 개발하려는 이유가 여기에 있다고 할 수도 있는데 이 것 역시 재료의 경량화는 가능하다 볼 수 있으나 용량이 그리 높지 않고 전기전도성이 좋지 않아 전극 재료로 사용 시 사용전력을 높은 내부 저항으로 상당량을 소비해 버릴 수 있다.

탄소나노튜브는 3차원적인 원통형 튜브구조로 내부의 빈 공간을 제공하면서 기존의 카본 파이버에 비해 매우 작은 직경을 나타낸다. 기본 구조인 흑연 층은 높은 전기전도 특성을 제공하며 가늘게 서로 얹혀있는 구조는 높은 전기전도 특성을 적용하고자 하는 재료에 고른 분산을 실현 가능케 한다. 이러한 장점을 이용하여 전기·전자 재료 및 경량화 재료 등에 사용하고자 하는 수용가 늘어나고 있다. 전극물질용 재료로도 그 관심도가 매우 높아지고 있는데 탄소나노튜브가 갖는 소수성 즉, 용매나 어떤 매질 내에 분산이 잘 되지 않는 특성 때문에 적용 속도가 늦춰지고 있다. 이는 탄소나노튜브의 기저 조직이 갖는 안정성 때문이다. 이러한 안정성은 탄소가 sp^2 공명 형태의 결합가지를 형성하여 판상 형태의 이중 결합을 할 경우 결합력이 크기 때문에 그러하다. 이러한 구조 내에는 많은 양의 전자가 존재하여 금속과 유사한 전기전도 특성을 나타낼 수 있다.

전기화학 커패시터용 사용되는 전극 물질로서 탄소나노튜브의 적용 가능성을 확인하고 낮은 비표면적 특성에 의한 저용량 극복을 위한 방법으로 금속산화물과의 복합재를 적용하고자 한다.

2. 본론

전극 물질 적용을 위해서 우선, 탄소나노튜브의 분산 특성을 향상시켜야 한다. 기존의 탄소나노튜브 개질 방법으로는 함산소 관능기 적용이 가능한 산을 이용한 화학적 처리 과정이 있고

이 외에도 물리적인 볼 밀링이나 초음파를 적용하고 있다. 본 실험에서 사용하고 있는 자일렌과 에틸렌 카본소스를 사용한 카본나노튜브가 화학적·물리적 처리 방법에 의해 어떠한 특성을 보이는지 확인한다. 먼저 처리방법에 따른 형상(SEM, TEM)을 확인하고 이 후 금속산화물이나 고분자와의 합성에 대비하여 물에서의 분산 특성을 확인한다.

분산 특성이 향상된 탄소나노튜브를 사용하여 금속 산화물과의 복합재를 합성한다. 본 실험에서는 Ru(OH)₃를 약산에 탄소나노튜브와 분산시킨 후 약염기를 적용하여 RuOx가 적용된 탄소나노튜브를 얻는다. 얻어진 복합재의 특성은 합성 형태(SEM, TEM) 및 결정 구조(XRD)를 분석하여 비정질 형태의 루테늄 입자 형성 여부를 확인한다. 제조된 복합재를 전극물질로 적용하여 전극 특성 향상 여부를 확인한다. 이는 용량적인 측면(충방전 용량)과 내부 저항 측정으로 확인한다.

3. 결론

탄소나노튜브의 분산 특성을 향상 방법으로 H₂O₂처리법과 69%HNO₃처리방법이 고른 길이로 잘 분산되는 것을 확인하였다. 이 중 H₂O₂의 경우 침식 부위가 넓어 전기전도성에 좋지 못한 영향을 미칠 것으로 예상되었고 HNO₃의 경우 적정한 시간 조절시 전극물질용 재료로 처리 가능함을 나타내었다.

화학적으로 처리된 탄소나노튜브의 비축전 용량은 18F/g(50mV/s)으로 용량이 매우 작았으나 500mV/s의 높은 scan rate에서도 17F/g 거의 변화가 없는 것으로 보아 전기전도 특성이 매우 양호한 것을 알 수 있다. 5wt% RuOx 적용시 28F/g으로 향상된 것을 볼 수 있다.

18wt%RuOx 복합재를 활성탄과 혼합할 경우 157F/g으로 활성탄 용량 78F/g에 비하여 두 배의 용량 증가 효과를 확인하였다. 전극 내부저항 값도 활성탄인 경우 0.76Ω · cm²의 ESR값을 나타내었으나 18wt%RuOx 복합재의 혼합시 0.2Ω · cm²으로 많은 감소를 보였다.

참고문헌

1. J. P. Zheng, P. J. Cygan and T. R. Jow, J. Electrchem. Soc., 142, 2699(1995)
2. J. P. Zheng and T. R. Jow, J. Electrchem. Soc., 142, L6(1995)