

# 탄소나노튜브 복합체의 기반의 에너지 저장/변환 장치

이재현 · 정희태

## 1. 차세대 에너지원

최근의 고유가 상황과 이에 따른 대체에너지 개발 필요성 뿐만 아니라 앞으로 지구의 가장 큰 문제로 인식되고 있는 지구 온난화 문제 등에 따라서 에너지 문제에 대한 심각성과 이에 대한 과학자들의 역할이 중요시 되고 있다. 앞으로 50년간 인간의 가장 큰 문제중 첫 번째로 이러한 에너지 문제가 꼽히는데 이견이 많지 않다.<sup>1</sup> 또한 유비쿼터스 시대의 도래에 따라서 휴대용 전자 기기들의 수요가 폭발적으로 늘어나고 있고 이로 인해 생산된 에너지를 어떻게 적절히 저장하고 활용하는가 하는 것도 대체에너지 개발 못지 않게 중요한 문제로 인식되고 있다. 태양 에너지, 풍력, 지열, 조력 등을 이용하는 많은 대체 및 재생가능 에너지원은 근본적으로 항상 일정한 에너지를 생산해 내지 못하거나 우리가 원하는 시간과 장소에서 에너지를 얻지 못하는 한계를 가지고 있다. 따라서 신 에너지 개발과 함께 에너지의 저장 및 이동에 대한 연구가 점점 중요하게 받아들여 지고 있다. 이와 함께 현재 가장 많은 화석연료의 소비와 온실가스 배출원 중 하나인 자동차를 배터리, 연료전지, 슈퍼커패시터 등을 이용하여 구동시키려는 노력이 국가와 산업계에서 활발히 진행 중이다. **그림 1**에서 보는 바와 같이 현재 대부분의 에너지원이 화석연료이지만 이제까지 개발되었거나 개발되고 있는 재생가능 에너지원들은 모두 에너지 생산 비용이 석유나 석탄, 가스, 원자력 등을 이용하는 기존 방식에 비해서 매우 높아 실용화에 큰 제약을 받고 있다(**그림 2**).<sup>2</sup>

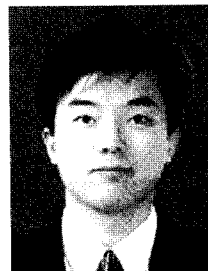
이에 따라 태양에너지나 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 에너지 변환장치나 발생된 전기에너지를 저장, 이동 시킬 수 있는 에너지 저장장치의 연구, 개발이 절실히 요구되고 있고 전세계의 많은 연구자들이나 회사에서 이에 대한 연구가 진행되고 있다. 최근 나노 기술의 개발과 함께 독특하고 탁월한 여러 물성에 의해 전세계적으로 관심을 받고 있는 탄소나노튜브 역시 에너지 저장 및 변환 장치에의 응용 가능성이 보고되면서 이와 관련된 연구가 활발히 수행되고 있으나 그 자체만으로는 여러가지 문제점이나 한계점 때문에 적극적인 적용에 한계를 보이고 있다. 따라서 탄소나노튜브의 특성을 활용하면서 부족한 특성을 보완하기 위해 탄소나노튜브 복합체가 여러 분야에서 활용되거나 응용이 모색되고 있으며 에너지 저장 및 변환 장치에서도 예외가 아니다.

본 글에서는 이러한 에너지 저장/변환 장치의 종류에 대해 간단히

소개하고 이러한 장치에 지금까지 탄소나노튜브를 활용하려는 시도와 그의 문제점에 대해서 간단히 살펴보겠다. 또한 고분자, 금속 복합체를 도입하여 자체사용의 한계점을 보완하고자 하는 연구의 동향에 대해 소개하고자 한다.

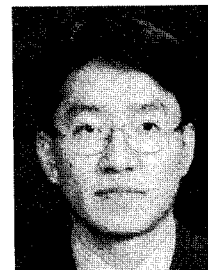
## 2. 에너지 저장/변환 장치의 종류

에너지 저장 장치에는 크게 전지와 슈퍼커패시터가 있다. 전지에는 한번 밖에 사용할 수 없는 1차전지와 다시 충전해서 쓸 수 있는 충전지 또는 2차전지로 나누어 진다.<sup>3</sup> 1차전지는 생산된 전기에너지를 저장하는 장치라고 보기 어렵고, 사용한 전지의 처리 문제나 전지 생산 시 소요되는 에너지 등의 문제가 있어서 에너지 문제 해결을 위한 장치라고 할 수 없다. 2차전지는 기술에 따라서 납축전지, 니카드전지, 니켈수소전지, 리튬이온전지, 그리고 리튬폴리머전지로 나눌 수 있으



이재현

1997 서울대학교 화학공학과(학사)  
1999 KAIST 화학공학과(석사)  
1999~ 현재 LG화학 기술연구원 Battery연구소, 연구원  
2005~ 현재 KAIST 생명화학공학과, 박사과정



정희태

1987 연세대학교 화학공학과(학사)  
1989 KAIST 화학공학과(석사)  
1994 삼성중합기술원 광소자연구실, 선임연구원  
1994~ 1998 Case Western Reserve Univ. 고분자공학과, 공학박사  
1998~ 2000 Univ. California, Santa Barbara, Research Fellow  
2000~ 현재 KAIST 생명화학공학과, 부교수  
2003~ 2005 생명공학연구원, 방문연구원  
2007~ 현재 KAIST 화학과, KI nanotechnology 겸임교수

### Carbon Nanotube Composites based Energy Storage/Conversion Devices

KAIST 생명화학공학과 (Jae Hyun Lee and Hee-Tae Jung, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, KAIST, 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea) e-mail: heetae@kaist.ac.kr

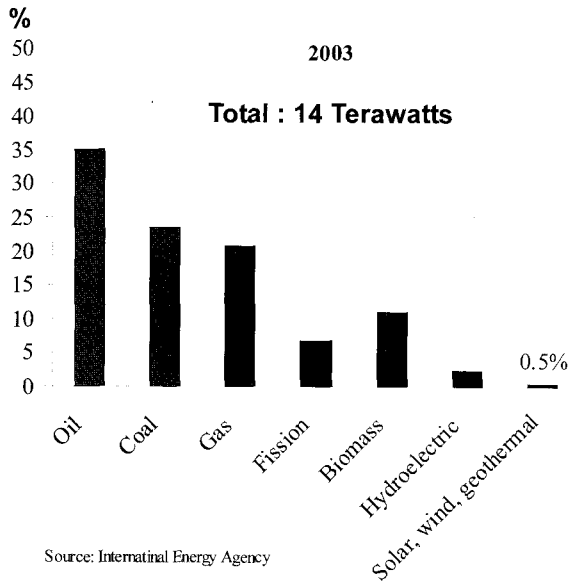


그림 1. 에너지 소스에 따른 전세계 에너지 소모량(2003년).

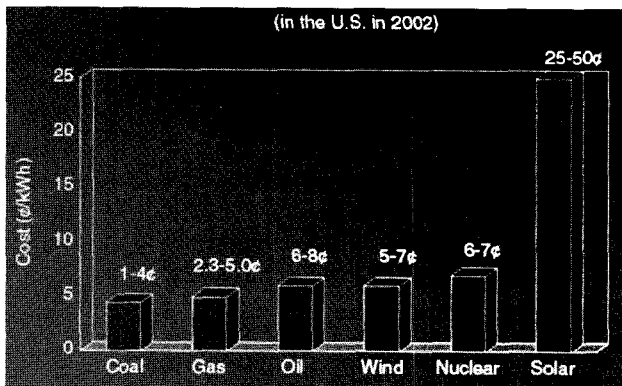


그림 2. 에너지 소스에 따른 전기 생산을 위한 소요 비용.<sup>2</sup>

며 가격이나 파워특성, 에너지 밀도에 따라서 서로 다른 영역에서 활용이 되어져 왔다. 예를들면 자동차 SLI (starting, lighting, ignition) 용 전지에는 납축전지를 사용하고 큰 파워가 필요한 전동공구에는 니카드전지가 사용되었으며 이동전화나 노트북컴퓨터, 캠코더 등 휴대전자기기에는 리튬이차전지가 사용되어져 왔다. 그러나 최근에는 납이나 카드뮴의 환경문제, 자동차 무게 감소를 통한 에너지 효율 증가, 새로운 이동 전자기기 확대 등의 경향과 함께 리튬이차전지의 저가격화, 파워특성 향상 등으로 인해 점차 리튬이차전지의 활용범위가 넓어지는 추세에 있다.

또 다른 에너지 저장장치로는 슈퍼커패시터가 있는데, 일반적인 커패시터는 저장할 수 있는 에너지 밀도가 매우 낮아서 에너지 저장장치로 보기는 어렵다. 그러나 전기화학 커패시터, 전기이중층 커패시터, 하이브리드 커패시터 등 기존의 커패시터와 배터리의 중간 정도의 에너지 밀도와 파워특성을 보이는 새로운 개념의 슈퍼커패시터가 등장함에 따라서 이것 또한 새로운 에너지 저장장치로 주목받고 있다. 이와 같이 커패시터의 장점인 고출력 특성과 전지의 장점인 고에너지 밀도의 특성을 접목시킨 전기화학 커패시터, 전기이중층 커패시터, 하이브리드 커패시터 등을 통칭하여 슈퍼커패시터라고 부른다. 배터리와 슈퍼커패시터의 모식도를 그림 3에 나타내었다.

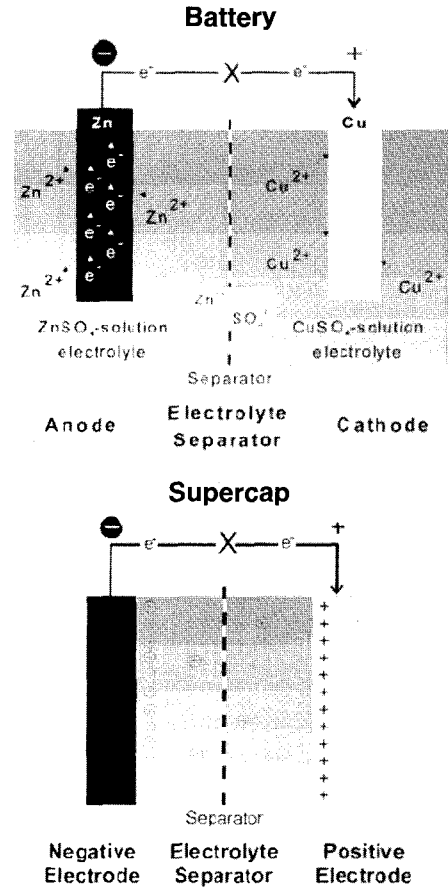


그림 3. 전지와 슈퍼커패시터의 동작 원리를 나타낸 모식도.<sup>3</sup>

전기이중층 커패시터는 원리상 매우 큰 표면적을 가지는 전극 물질이 요구되며 이를 위해 주로 탄소 물질이 사용되어져 왔다. 전기화학 커패시터는 Faradic 산화/환원 반응을 이용하여 더 높은 에너지 밀도를 달성하는데 주로 금속산화물이나 전도성 고분자가 전극 물질로 사용되어져 왔다.

에너지 변환장치로는 대표적으로 연료전지와 태양전지를 들 수 있다. 연료전지는 경우에 따라서는 에너지 저장장치로 분류되기도 하지만 발생된 전기 에너지를 저장하였다가 사용하는 것이 아니라 연료인 화학에너지로부터 전기에너지를 생산하는 장치로 보는 것이 타당하다. 한쪽 전극에서 수소나 메탄올을 공급하고 나머지 전극에 산소나 공기를 공급시켜 연료전지 안에서 산화환원 반응이 일어나도록 하며 이때 발생된 전기를 이용하는 방식이다. 반응물의 종류나 전해질의 종류 등에 따라서 직접메탄올 연료전지, 고분자전해질 연료전지, 고체산화물 연료전지, 용융탄산염 연료전지 등으로 나뉜다.

태양전지는 태양에너지를 전기에너지로 변환시켜 주는 장치이다. 자연계에서의 광합성과 비슷한 원리를 이용하며 발광다이오드의 반대 원리로 작동한다. 태양에너지를 받은 반도체 내부에서 광자의 에너지로 인해 전자와 정공으로 나뉘어진 후 태양전지 내부의 전기장에 의해 전자와 정공이 다시 결합하지 않고 반대 전극으로 이동하게 되면 전기에너지로 변환된다. 태양전지에는 크게 실리콘 태양전지와 화합물 태양전지, 적층형 태양전지, 그리고 유기태양전지가 있으며 현재까지 상업화된 대부분의 태양전지는 실리콘 태양전지이다. 실리콘 태양전지는 높은 효율을 보이는 장점에도 불구하고 고가의 재료비와

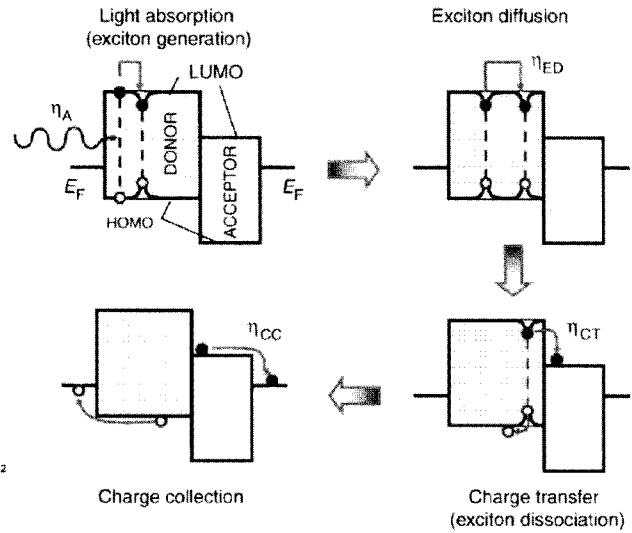
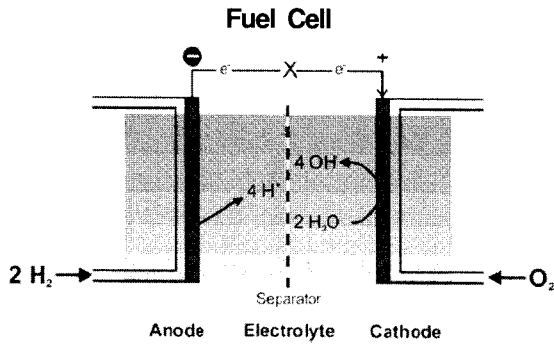


그림 4. 연료전지와 태양전지의 작동원리를 나타낸 모식도.<sup>34</sup>

생산비용으로 기존의 화석에너지를 대체하기에는 어려움이 많다. 따라서 최근에는 생산가격을 획기적으로 낮출 수 있고 구부릴 수 있는 전지를 만들 수 있는 유기태양전지에 관한 관심이 높아지고 있으나 낮은 에너지 변환 효율, 산소나 수분에 의한 열화, 안정성 문제 등으로 상용화를 향한 길이 아직 멀다. 기존 실리콘 태양전지나 화합물 태양전지의 경우 대부분의 재료가 무기물인데 비해 유기태양전지는 고분자를 이용하므로 대량생산이 용이하고 쉽게 물성을 조정 가능하다는 장점도 있다. 연료전지와 태양전지의 작동원리를 그림 4에 나타내었다.

### 3. 탄소나노튜브의 에너지 장치 응용 및 한계

탄소나노튜브는 1991년에 처음 발견되어 아직 16년 밖에 지나지 않았지만 그동안 학계 뿐만 아니라 산업계에서도 매우 큰 관심을 받으며 연구가 진행중에 있다. 탄소나노튜브는 매우 큰 길이 대 직경비로 인한 큰 비표면적을 가지고 있어서 외부의 다른 물질과 반응할 수 있는 면적이 크므로 고강도 센서로 응용될 수 있다. 또한, 쉽게 휘어지면서도 매우 강한 역학적 특성을 가지고 있어서 고강도 응용에도 사용될 수 있고, 높은 열 전도도를 요구하는 분야에도 이용되고 있다. 게다가 감진 방향에 따라서 매우 높은 전기전도도를 보이는 금속성과 다양한 에너지 밴드갭을 가지는 반도체성으로 나뉘어서 이를 이용하여 고전도성이 필요한 분야는 물론 나노크기의 반도체 소자를 만드는데 사용되기도 한다. 에너지 분야에서의 탄소나노튜브 응용은 대체로 탄소나노튜브의 높은 전기전도성을 이용하거나 높은 비표면적을 이용하는 경우가 많다. 기존에 활성탄소나 흑연과 같은 물질이 응용되던 분야에서 기존 탄소재료의 한계를 극복하거나 성능을 향상시킬 수 있는 재료로서 활용되는 것이다. 예를 들어 연료전지나 기타 수소에너지를 응용하는 분야에서 탄소나노튜브를 수소저장 매체로 사용하려는 시도가 있어왔고, 리튬이온전지의 전극재료로 시도되기도 하며, 전기이중층 커패시터에서 전극으로 사용되기도 한다. 이 외에도 기존의 탄소재료는 응용되지 못하던 새로운 분야에서도 탄소나노튜브의 특성을 살려 새로운 응용분야를 개척하기도 하였다.

기존에 리튬이차전지 음극재료로는 인조흑연, 천연흑연, 기타 탄소재료 등이 사용되어 왔으나, 최근에 이러한 탄소재료를 대신하기 위해 탄소나노튜브를 사용하는 연구들이 진행 중에 있다. 흑연의 경우 이론적인 용량이 372 mAh/g인데 비하여 탄소나노튜브를 사용할 경우 1400 mAh/g 이상의 용량을 가진다는 내용이 보고되었다.<sup>5-7</sup> 그러나 탄소나노튜브는 매우 낮은 부피밀도를 가지고 있어서 부피당 에너지 밀도가 떨어진다는 단점이 있고 무엇보다 초기 비가역 용량이 매우 커서 가역용량은 기존 흑연재료에 비해 큰 차이가 없다는 문제가 있다. 사실 첫번째 충전시 나타나는 용량은 탄소나노튜브의 표면에서 발생하는 비가역 부반응에 의한 것과 탄소나노튜브 내부 혹은 외부에 리튬이온이 흡장되는 용량이 함께 나타나며 이를 구분하기가 쉽지 않은데, 위에서와 같이 높은 용량을 보이는 것은 대부분 표면 비가역 반응에 의한 것으로 실질적인 리튬이온 흡장 용량은 그리 크지 않아 보인다. 이러한 비가역 반응을 줄이거나 가역 용량을 높이기 위해서 표면을 산화시키거나,<sup>8</sup> 보론이나 질소를 도핑하거나<sup>9,10</sup> 전기화학적 관능기 도입<sup>11</sup> 등의 시도가 있었으나 효과는 그리 크지 않다.

전기이중층 커패시터의 전극물질로도 기존에 사용되던 활성탄소 대신에 탄소나노튜브를 이용하는 연구가 진행되었고, 이는 탄소나노튜브의 높은 비표면적 특성과 우수한 전기전도 특성을 이용하는 것이다. 이미 오래전에 탄소나노튜브를 이용한 슈퍼커패시터에 관한 논문이 발표되었으며 산처리 등을 통해서 표면적을 넓히고 표면에 관능기를 도입하는 방법으로 비축전용량을 늘리는 시도가 있어왔다.<sup>12-15</sup> 그러나 전기이중층 커패시터의 축전용량은 전극의 비표면적에 의해서 좌우되며 현재 사용되고 있는 활성탄의 경우 비표면적이 2000~3000 m<sup>2</sup>/g에 이르기 때문에 최고 300 F/g에 이르는 높은 비축전용량을 나타낸다. 하지만 탄소나노튜브의 경우 비표면적이 이보다 훨씬 낮은 360 m<sup>2</sup>/g 정도에 머물고 따라서 비축전용량도 100 F/g 안팎에 머물고 있는 실정이다.

실리콘 태양전지에서 기존에 사용되던 양극 전극은 ITO인데 유기태양전지의 개발에 따라 유기태양전지의 장점인 유연하고 구부릴 수 있는 소자의 구현을 위해 전극 역시 투명하면서도 유연하고 구부릴 수 있는 전극이 요구되고 있다. 탄소나노튜브를 이용하면 이러한 특성을 만족시킬 수 있다는 연구결과가 발표되었는데 아직 전기전도도나 빛

투과도가 기존 ITO 수준까지 도달하지는 못했지만 플렉시블 투명전극의 후보로 언급되기에 충분하다.<sup>16</sup> 이러한 탄소나노튜브 박막을 이용하여 유기태양전지에의 응용에 관한 연구가 진행되었으며 태양전지에서 ITO를 대체할 수 있을 가능성을 보여주었다.<sup>17</sup> 하지만 아직 면저항이 커서 ITO 수준의 높은 전기전도도를 보이지 못하고 있고, 빛 투과도를 손해보지 않으면서 전기전도도를 높이는 연구가 계속 진행되어야 한다.

위에서 살펴본 바와 같이 탄소나노튜브의 독특한 전기적, 물리적, 화학적 특성들로 인해 에너지 저장 및 변환 분야에서 다양하게 응용이 시도되었으나 탄소나노튜브 단독으로 사용하여서는 원하는 물성을 얻을 수 없고 기존에 사용되던 다른 탄소재료보다도 떨어지는 특성을 보이고 있다. 이에 따라 탄소나노튜브 자체만 가지고 소자나 장치의 특성을 향상시키는데는 한계가 있으므로 탄소나노튜브의 장점을 이용하면서 응용시 특성을 향상시킬 수 있는 방법을 모색하게 되었다. 그 중 탄소나노튜브 복합체를 이용하여 탄소나노튜브의 장점과 고분자, 금속 나노입자의 장점을 결합시키는 방법이 가장 유력한 후보라고 할 수 있다.

#### 4. 탄소나노튜브 복합체를 이용한 에너지 장치

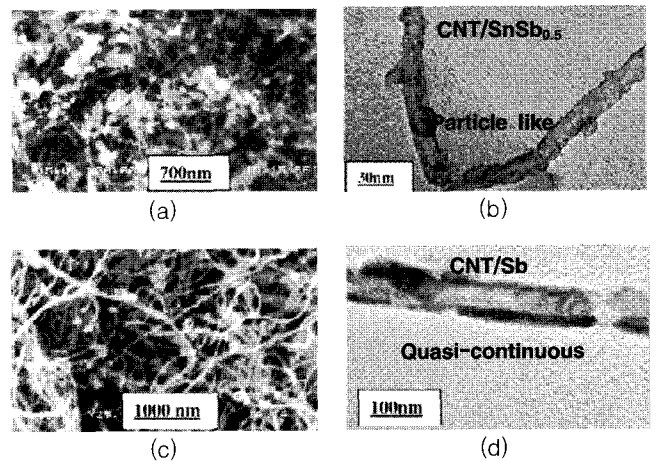
탄소나노튜브 복합체는 혼합 비율에 따라서 크게 두가지 종류로 나누어 볼 수 있다. 고분자나 세라믹, 금속이 기저(matrix)로 사용되고 탄소나노튜브는 첨가제 수준으로 소량 들어가지만 탄소나노튜브의 높은 직경 대 길이 비율에 의해 상호연결되어 있는 구조를 가지게 만들 수 있다. 다른 방법은 탄소나노튜브의 표면에 고분자를 코팅하거나 세라믹 혹은 금속 나노입자를 붙여서 기능성을 부여하는 방식이다. 이 경우에는 탄소나노튜브의 특성을 보완하는 역할을 하게 된다. 경우에 따라서는 탄소나노튜브의 양과 고분자 등의 다른 구성요소의 양이 비슷하게 구성될 수도 있다. 탄소나노튜브 복합체는 복합 물질에 따라서도 크게 두가지로 분류할 수 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 고분자와의 복합체가 가장 많이 연구되고 있어서 일반적으로 탄소나노튜브 복합체라고 하면 탄소나노튜브/고분자 복합체를 지칭하기도 한다. 다른 한가지 종류는 탄소나노튜브와 세라믹 혹은 금속 나노입자를 복합체로 구성하는 경우이다. **표 1**에 에너지 저장/변환 장치에의 응용에 있어서 어떤 복합체 구성이 많이 사용되는지를 나타내었다.

##### 4.1 리튬이차전지

리튬이차전지의 음극재료로 사용될 수 있는 물질은 다양하다. 가장 용량이 큰 경우는 리튬 금속을 전극으로 사용하는 경우인데 현재 사용되는 흑연에 비해서 단위무게당 용량이 10배에 이르는데도 불구하고 안전성이 확보되지 않아서 상업적으로 사용되지 못한다.<sup>18</sup> 30여 년전에 실리콘이나 주석, 알루미늄 등의 금속이나 준금속이 리튬이온

과 반응하여 합금을 형성할 수 있으며 이러한 재료들을 리튬이차전지의 음극 재료로 사용할 수 있다는 사실이 알려졌으며<sup>19</sup> 단위무게당 용량도 흑연재료의 3배에서 10배에 가까운 높은 값을 가짐이 밝혀져 이에 대한 연구들이 다수 진행되었다. 그러나 리튬과 합금을 형성할 수 있는 위 금속들은 충전과 방전을 반복할 때 부피팽창과 수축이 매우 심하여 구조붕괴가 일어나며 이로 인해 수명특성이 열악하다는 문제를 안고 있다. 탄소나노튜브와 금속의 복합체가 이러한 문제를 해결할 수 있는 하나의 방법이 될 수 있다. 탄소나노튜브 복합체를 제조하면 금속의 합금에 의한 부피팽창때 완충작용에 의한 응력의 완화 효과와 함께 전기적으로 집전체와 계속 연결시켜줌으로써 안정적인 수명특성을 기대할 수 있다. Chen 등은 탄소나노튜브 수용액 분산액에서 금속염을 화학적으로 환원시키는 방법으로 탄소나노튜브와 안티몬 혹은 탄소나노튜브와 주석-안티몬 복합체를 제조하여 리튬이차전지 음극재료로의 사용을 시도하였다(**그림 5**).<sup>20</sup> 이 결과 첫번째 가역용량이 460~520 mAh/g 정도 되는 결과를 얻었으나 첫번째 충전과 방전 효율이 40% 수준으로 탄소나노튜브 자체를 사용하는 24%에 비해서는 높아지지만 흑연재료의 효율인 90~95% 수준보다는 낮은 결과를 얻었다. 또한 수용액에서 탄소나노튜브를 분산시킴으로 인해 탄소나노튜브가 고르게 분산되기 어렵고 균일한 복합체를 얻기 힘든 문제가 있다. Kumar 등은 탄소나노튜브에 주석을 채워 복합체를 제조하였는데, 넣어준 주석의 5% 정도만이 탄소나노튜브 안에 채워지는 낮은 복합체 효율을 보여서 주석을 탄소나노튜브 안에 채워넣는 것이 쉽지 않음을 알 수 있다.<sup>21</sup> Guo 등도 Chen 등과 비슷한 방법으로 복합체를 제조하였는데 주석이외에도 반응에 참여하지 않는 니켈을 합금으로 사용하여 충방전에 따른 구조붕괴를 최소화 하려고 하였다.<sup>22</sup>

Ishihara 등은 실리콘 분말이나 크롬 도핑된 실리콘 웨이퍼를 볼 밀링으로 분말화한 후 여기에 CH<sub>4</sub> 분해에 의해 탄소나노튜브를 성장시키는 방법으로 복합체를 제조하였다. 실리콘 분말의 입자크기가 커서 구조붕괴를 막을 수는 없지만 순수 실리콘이나 보론 혹은 인 도핑된 실리콘에 비해서 크롬 도핑된 실리콘의 경우가 가역용량이 커짐을 확인하였다.<sup>23</sup> Shu 등은 볼밀링에 의해 분쇄된 실리콘 입자위에 촉매를 코팅한 후 CVD 방법에 의해 탄소나노튜브를 성장시켜 복합체를 형성시켰으며 기계적 혼합에 의한 복합체에 비해 가역용량이 크고,



**그림 5.** 리튬이차전지 음극재료로서의 탄소나노튜브와 주석/안티몬 복합체.<sup>20</sup>

**표 1.** 탄소나노튜브 복합체의 종류와 에너지 저장/변환 장치에의 응용

복합체 종류	에너지 저장장치		에너지 변환장치	
	Batteries	Supercapacitors	Fuel cells	Photovoltaics
CNT/ Polymer		⊙		○
CNT/Metal or Ceramic	⊙	○	⊙	○

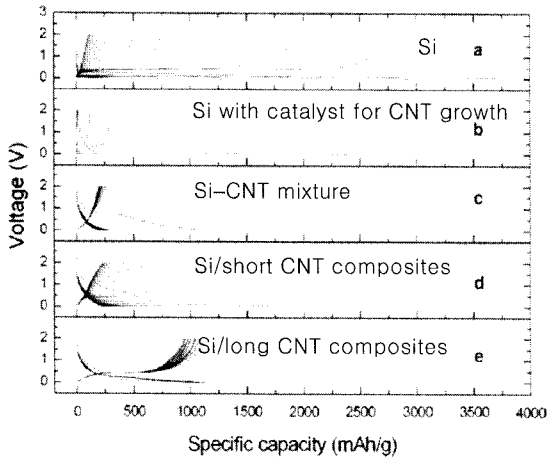


그림 6. 실리콘 입자위에 탄소나노튜브를 성장시킨 전극의 수명특성.<sup>24</sup>

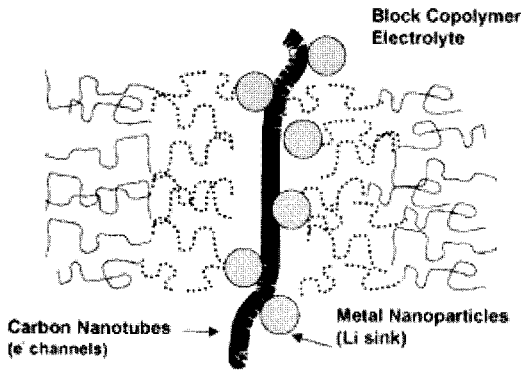


그림 7. 블록공중합체/금 나노입자/탄소나노튜브 복합체 전극.<sup>26</sup>

탄소나노튜브를 길게 성장시키면 월등히 수명특성이 향상됨을 보고하였다(그림 6).<sup>24</sup> Eom 등은 볼밀링에 의해 손쉽게 복합체를 제조하였고 탄소나노튜브와 실리콘의 상대적인 양에 따라서 특성이 달라지며 5 : 5 비율에서 가역용량이나 수명특성에서 가장 우수함을 보고하였다.<sup>25</sup>

한편 Mui 등은 블록공중합체와 금 나노입자, 탄소나노튜브로 구성된 새로운 개념의 자기정렬(self-organizing) 전극재료를 보고하였다.<sup>26</sup> 그림 7에 나타난 것과 같이 블록공중합체는 이온전도성을 주는 전해질 역할을, 금 나노입자는 리튬과 합금을 형성하는 활물질 역할을, 그리고 탄소나노튜브는 전도성을 부여하는 역할을 하는데 활물질의 양이 적고 금을 사용하기 때문에 에너지 밀도가 낮은 문제가 있다. 이 외에도 탄소나노튜브 자체 혹은 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속 자체만으로는 전지의 전극물질이 요구하는 특성을 만족시키지 못하므로 이를 보완하려는 시도가 많이 있으나 아직 수명특성을 흑연재료 수준으로 향상시킨 결과는 보고되지 않고 있다. 또한, 탄소나노튜브 복합체의 가장 큰 문제인 균일한 복합체의 제조에 한계가 있어서 수명문제와 더불어 앞으로 함께 풀어야 할 과제이다.

#### 4.2 슈퍼커패시터(Supercapacitor)

기존에 슈퍼커패시터 전극으로 사용되던 재료는 탄소계 재료, 금속 산화물, 전도성 고분자 등이다(표 2). 탄소계 재료는 전기이중층 커패시터의 전극재료로 사용되고 금속 산화물이나 전도성 고분자는 전기화학 커패시터 혹은 유사 커패시터의 전극재료로 사용된다. 앞에서 살펴본 바와 같이 전기이중층 커패시터의 활성탄 대신에 탄소

표 2. 슈퍼커패시터의 전극재료

	탄소계 재료	금속 산화물	전도성 고분자
전극물질	활성탄, CNT, Aerogel	RuO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , IrO <sub>2</sub> , NiO 등	PANI, PPy, PEDOT 등
전해질	수용액, 유기	수용액	수용액, 유기
비축전용량(F/g)	80~300	100~800	100~500
특징	저가, 큰 비표면적	고가, 고용량	중가, 안정성 문제
작동원리	전기이중층	전기화학	전기화학

나노튜브를 사용하려는 시도가 있었으나 탄소나노튜브의 비표면적이 활성탄에 비해 낮으므로 오히려 낮은 축전용량을 보인다. 하지만 탄소나노튜브와 금속 산화물의 복합체, 혹은 탄소나노튜브와 전도성 고분자의 복합체를 구성하면 넓은 비표면적에 의한 전기이중층 효과와 산화 환원 반응에 의한 전기화학 커패시터 효과를 동시에 얻을 수 있는 가능성이 있다. 따라서 이러한 복합체의 슈퍼커패시터 적용이 시도되었다.

슈퍼커패시터 전극으로 가장 많이 시도된 탄소나노튜브/전도성 고분자 복합체는 탄소나노튜브와 폴리피롤(polypyrrole)의 복합체이다.<sup>27-29</sup> Jurewicz 등은 다중벽 탄소나노튜브의 표면에 폴리피롤을 전기화학적으로 5 nm 정도의 두께로 코팅하여 축전용량을 측정하였다. 코팅전에 탄소나노튜브 전극이 50 F/g 이었던 데에 비하여 코팅 후에 163 F/g으로 향상된 것을 보고하였다.<sup>27</sup> Hughes 등은 한쪽 방향으로 정렬된 다중벽 탄소나노튜브에 폴리피롤을 코팅하여 전극으로 사용하였고,<sup>28</sup> An 등은 단일벽 탄소나노튜브 분산액에서 폴리피롤을 화학적으로 합성하여 복합체를 형성하였다.<sup>29</sup> 이렇게 탄소나노튜브에 전도성 고분자를 코팅하면 전도성 고분자만 있을 때에 비해서 전도성 고분자의 비표면적이 넓어지게 되어 Faradic/non-Faradic 과정이 모두 일어나기 때문에 축전용량이 커지는 것으로 이해할 수 있다(그림 8). Zhou 등은 탄소나노튜브와 폴리아닐린(polyaniline)의 복합체를 슈퍼커패시터의 전극으로 응용하였고,<sup>30</sup> Frackowiak 등은 폴리피롤, 폴리아닐린, PEDOT 등의 전도성 고분자를 탄소나노튜브와 복합체를 형성시켜 비축전용량을 확인하였으며 최대 330 F/g의 값을 얻었다.<sup>31</sup> 한편 금속 산화물중 비교적 저가인 NiO와 탄소나노튜브 복합체를 제조한 Lee 등은 고전류로 방전하여도 탄소나노튜브가 저항을 감소시켜 축전용량이 많이 감소하지 않음을 확인하였다.<sup>32</sup>

이러한 탄소나노튜브와 전도성 고분자 또는 금속 산화물의 복합체 시도들은 두가지 다른 축전 원리를 이용함으로써 우수한 전극 재료를 제공할 가능성을 제시하고 있으나 아직 기존 재료들에 비해서 축전용량이 크지 않고 슈퍼커패시터의 가장 큰 장점인 고율 충방전 특성이 저하되는 문제가 있어서 앞으로 더 많은 기술 개발이 요구되고 있다.

#### 4.3 연료전지, 태양전지

연료전지에서는 탄소나노튜브가 촉매의 지지체로 사용되어진다.<sup>33</sup> 촉매의 지지체로 사용하기 위해서는 탄소나노튜브 위에 촉매로 사용되는 Pt 등의 금속을 가능한 넓은 비표면적을 가지도록 분산시켜 복합체를 만드는 것이 중요하다. 연료전지의 촉매로는 귀금속이 사용되고 있으며 이러한 촉매의 가격이 연료전지 상업화에 가장 큰 걸림돌로 작용하고 있다. 따라서 적은 양의 촉매를 사용하면서도 넓은 표면적을 가지게 하여 촉매의 사용량을 줄이는 것이 매우 중요하다. 이를 위해 Pt나 Pt 합금을 탄소나노튜브 위에 효과적으로 분산시키는 새로운 기술이 소개되고 있으며 초음파화학이나 극초단파 조사 등이 그 예

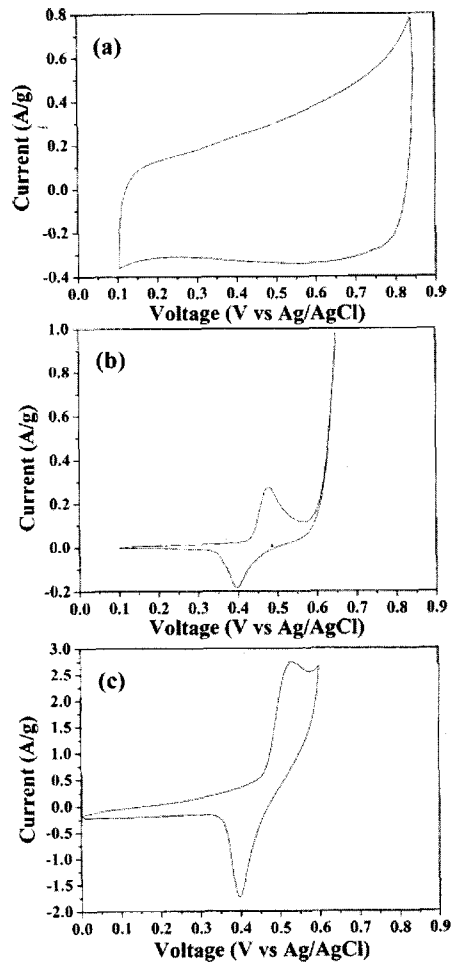
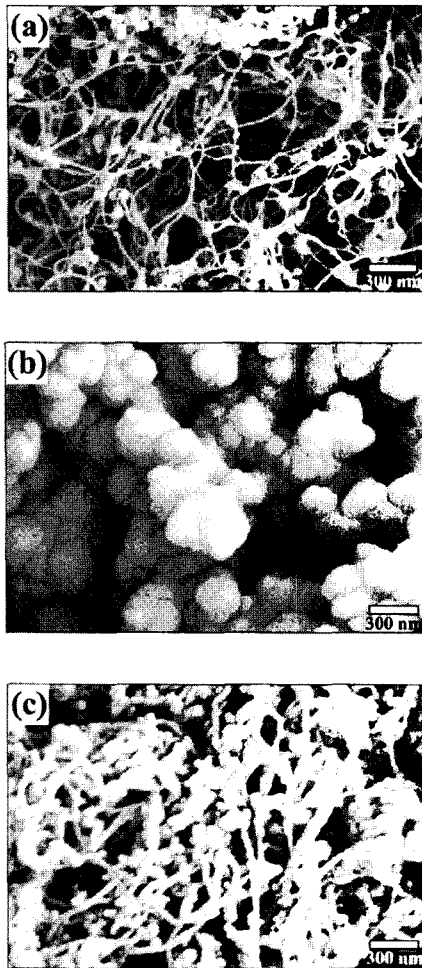


그림 8. 슈퍼커패시터 전극용 탄소나노튜브/전도성 고분자 복합체와 전기화학 특성 (a) 탄소나노튜브 (b) 폴리피롤 (c) 탄소나노튜브/폴리피롤 복합체.<sup>29</sup>

이다.<sup>34-36</sup> 또한 연료전지의 연료로 사용되는 수소의 저장을 위해 탄소나노튜브와 금속 복합체가 연구되고 있으나 아직 메커니즘이 확실하게 밝혀지지 않고 있다.

유기 태양전지에서  $\pi$ -공액 고분자와 fullerene 유도체의 복합체는 현재 까지도 가장 효율이 높은 시스템으로 계속 연구되고 있다. 이러한 관점에서  $\pi$ -공액 고분자와 탄소나노튜브의 복합체에 대한 관심이 높아지고 있다.<sup>37</sup> 또한 탄소나노튜브는 태양빛 흡수 과정에서 아무런 역할을 하지 않던 것을 보완하여 염료 물질을 탄소나노튜브에 부착하여 전도성 고분자와 탄소나노튜브의 계면에 염료물질이 위치하도록 하는 복합체도 소개되었다(그림 9).<sup>38</sup>

앞에서도 언급한 것과 같이 유기 태양전지에서 휘어지는 투명 전극이 도입한 것과 같이 유기 태양전지의 장점을 살릴 수 있다. 탄소나노튜브 박막을 이용하여 투명 전극을 제조하였으나 전도성을 더 향상시키기 위해서 탄소나노튜브 복합체가 이용될 수 있다. 전도성 고분자 역시 투명전극으로 사용될 수 있는데 탄소나노튜브보다 전도성이 더 낮아서 단독으로는 실용화가 어렵다. 따라서 탄소나노튜브와 전도성 고분자의 복합체를 이용하여 휘어지는 전도성 막을 형성할 수 있으며 이를 통해 빛 투과도는 손해보지 않으면서 전기전도도를 향상시킬 수 있다.<sup>39,40</sup> 또한 최근에는 탄소나노튜브 위에 금 나노입자를 분산시켜 탄소나노튜브 박막의 전기전도도를 향상시키는 연구 결과가 보고되었다.<sup>41</sup>

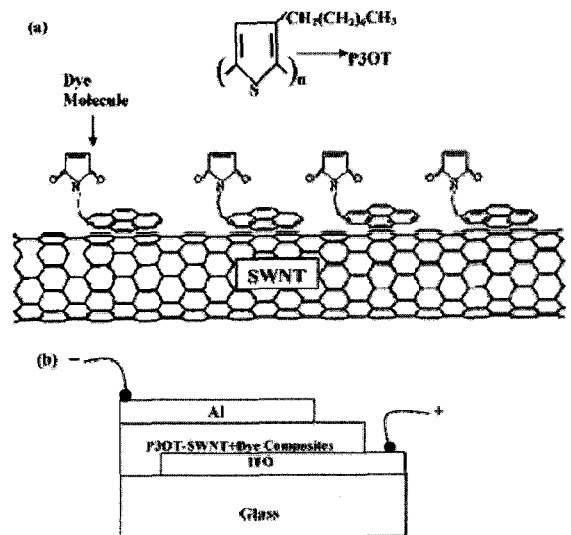


그림 9. 탄소나노튜브/염료/전도성 고분자 복합체의 유기 태양전지 활성층 응용.

## 5. 결론 및 발전 방향

현재 전세계적으로 당면한 에너지 문제는 앞으로도 더욱 중요한 이

슈가 될 전망이다. 더구나 유비쿼터스 시대의 도래는 에너지를 쉽게 휴대하며 사용할 수 있는 저장장치의 발전을 가속화 시키고 있다. 이것이 에너지 저장 및 변환 장치의 개발에 많은 연구자들과 회사에서 관심을 가지게 되는 이유이다. 탄소나노튜브의 독특하고 우수한 전기적, 물리적, 화학적 특성 때문에 에너지 저장 및 변환 장치에서 탄소나노튜브의 역할이 크게 기대되었으나 탄소나노튜브 단독으로는 여러가지 요구조건을 충족시키는데 한계가 있음이 밝혀지고 있다. 따라서 탄소나노튜브와 고분자 복합체 또는 탄소나노튜브와 금속/반도체 복합체의 응용이 시도되고 있으며 여러 연구결과에서 희망적인 가능성을 확인하고 있다. 하지만 대부분의 응용 분야에서 아직은 기존의 재료에 비해서 월등한 특성을 나타내고 있지는 않고 오히려 아직 이에 미치지 못하고 있는 실정이다. 에너지 저장 및 변환 장치 분야에서의 탄소나노튜브 복합체 응용은 다른 복합체 응용분야인 전기 전도성 복합재료, 구조 재료용 복합재료 등과는 달리 아직 실용화의 길이 멀고 험하게 보이지만, 한편으로는 이제 연구의 시작 단계이기 때문에 연구자들이 해결해야 할 부분이 많이 남아있다는 면에서 연구할 가치가 있는 분야이기도 하다. 앞으로는 위에서 열거한 응용분야 외에도 더 많은 새로운 분야에서 탄소나노튜브 복합체의 응용이 시도되고 개선될 것으로 기대된다.

### 참고문헌

1. R. E. Smalley, *MRS Bulletin*, **30**, 412 (2005).
2. N. S. Lewis, *MRS Bulletin*, **32**, 808 (2007).
3. M. Winter and R. J. Brodd, *Chem. Rev.*, **104**, 4245 (2004).
4. S. R. Forrest, *MRS Bulletin*, **30**, 28 (2005).
5. Z. J. Shi, Y. F. Lian, X. H. Zhou, Z. N. Gu, Y. Zhang, S. Ijima, L. X. Zhou, K. T. Yue, and S. L. Zhang, *Carbon*, **37**, 1449 (1999).
6. S. Claye, J. E. Fischer, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, and R. E. Smalley, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2845 (2000).
7. Y. A. Kim, M. Kojima, H. Muramatsu, S. Umemoto, T. Watanabe, K. Yoshida, K. Sato, T. Ikeda, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, *Small*, **2**, 667 (2006).
8. Z. Yang, S. Sang, Y. Feng, Y. Zhou, K. Huang, and H. Wu, *Diamond Related Mater.*, **14**, 1302 (2005).
9. D. Quinonero, A. Frontera, C. Garau, A. Costa, P. Ball-ester, and P. M. Deya, *Chem. Phys. Lett.*, **411**, 256 (2005).
10. Z. Zhou, X. Gao, J. Yan, D. Song, and M. Morinaga, *Carbon*, **42**, 2677 (2004).
11. M. Baibarac, M. Lira-Cantu, J. Oro-Sole, N. Casan-Pastor, and P. Gomez-Romero, *Small*, **2**, 1075 (2006).
12. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, and H. Tennent, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1480 (1997).
13. R. Z. Ma, J. Liang, B. Q. Wei, B. Zhang, C. L. Xu, and D. H. Wu, *J. Power Sources*, **84**, 126 (1999).
14. 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, *Adv. Mater.*, **13**, 497 (2001).
15. E. Frackowiak, K. Metenier, V. Bertagna, and F. Beguin, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2421 (2000).
16. Z. Wu, Z. Chen, Z. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, and A. G. Rinzler, *Science*, **305**, 1273 (2004).
17. M. W. Rowell, M. A. Topinka, M. D. McGehee, H.-J. Prall, G. Dennler, N. S. Sariciftci, L. Hu, and G. Gruner, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 233506 (2006).
18. J.-M. Tarascon and M. Armand, *Nature* **414**, 359 (2001).
19. N. Dey, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1547 (1971).
20. W. X. Chen, J. Y. Lee, and Z. Liu, *Carbon*, **41**, 959 (2003).
21. T. P. Kumar, R. Ramesh, Y. Y. Lin, and G. T. Fey, *Electrochem. Commun.*, **6**, 520 (2004).
22. Z. P. Guo, Z. W. Zhao, H. K. Liu, and S. X. Dou, *Carbon*, **43**, 1392 (2005).
23. T. Ishihara, M. Nakasu, M. Yoshio, H. Nishiguchi, and Y. Takita, *J. Power Sources*, **146**, 161 (2005).
24. J. Shu, H. Li, R. Yang, Y. Shi, and X. Huang, *Electrochem. Commun.*, **8**, 51 (2006).
25. J. Y. Eom, J. W. Park, H. S. Kwon, and S. Rajendran, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1678 (2006).
26. S. C. Mui, P. E. Trapa, B. Huang, P. P. Soo, M. I. Lozow, T. C. Wang, R. E. Cohen, A. N. Mansour, S. Mukerjee, A. M. Mayes, and D. R. Sadoway, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1610 (2002).
27. K. Jurewicz, S. Delpeuz, V. Bertagna, F. Beguin, and E. Frackowiak, *Chem. Phys. Lett.*, **347**, 36 (2001).
28. M. Hughes, M. S. Shaffer, A. C. Renouf, C. Singh, G. Z. Chen, D. J. Fray, and A. H. Windle, *Adv. Mater.*, **14**, 382 (2002).
29. K. H. An, K. K. Jeon, J. K. Heo, S. C. Lim, D. J. Bae, and Y. H. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1058 (2002).
30. Y.-K. Zhou, B.-L. He, W.-J. Zhou, J. Huang, X.-H. Li, B. Wu, and H.-L. Li, *Electrochim. Acta*, **49**, 257 (2004).
31. E. Frackowiak, V. Khomenko, K. Jurewicz, K. Lota, and F. Beguin, *J. Power Sources*, **153**, 413 (2006).
32. J. Y. Lee, K. Liang, K. H. An, and Y. H. Lee, *Synth. Met.*, **150**, 153 (2005).
33. L. Dicks, *J. Power Sources*, **156**, 128 (2006).
34. R. Q. Yu, L. W. Chen, Q. P. Liu, J. Lin, K. L. Tan, S. C. Ng, H. S. O. Chan, G. Q. Xu, and T. S. A. Hor, *Chem. Mater.*, **10**, 718 (1998).
35. Rajesh, K. R. Thampi, J. M. Bonard, and B. Viswanathan, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1575 (2000).
36. Xue, P. Chen, Q. Hong, J. Y. Lin, and K. L. Tan, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2387 (2001).
37. H. Ago, K. Petritsch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, and R. H. Friend, *Adv. Mater.*, **11**, 1281 (1999).
38. S. Bhattacharyya, E. Kymakis, and G. A. Amaratunga, *Chem. Mater.*, **16**, 4819 (2004).
39. J. S. Moon, J. H. Park, T. Y. Lee, Y. W. Kim, J. B. Yoo, C. Y. Park, J. M. Kim, and K. W. Jin, *Diam. Relat. Mater.*, **14**, 1882 (2005).
40. L. Carroll, R. Czerw, and S. Webster, *Synth. Met.*, **155**, 694 (2005).
41. B.-S. Kong, D.-H. Jung, S.-K. Oh, C.-S. Han, and H.-T. Jung, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 8377 (2007).