

논문 23-1-14

울트라캐패시터용 RuO₂/MWNT 복합 전극재료의 용량개선을 위한 산처리 및 열처리 효과 비교

Comparison between Acid and Heat Treatment for Capacity Enhancement of RuO₂/MWNT Composite Electrode Materials for Ultracapacitor

김용태^{1,a}
(Yong-Tae Kim^{1,a})

Abstract

In this study, we compared two methods(an acid treatment in strong acid reflux and a heat treatment in air atmosphere) for hydrophilic surface treatment of multi-walled carbon nanotubes(MWNT) to enhance the capacity of RuO₂/MWNT composite electrode materials for ultracapacitor. Both treatments generated a number of defects on the surface of MWNT by the breakage of π bond in graphene layer, at which carboxyl groups were introduced. However, the degree of hydrophilicity generated by strong acid treatment was higher than that by heat treatment in air, which was revealed by the quantitative measurement of surface carboxyl groups by using Boehm titration. The increased hydrophilicity gave rise to an improved dispersity of RuO₂ nanoparticles on MWNT. Finally, the improved dispersity resulted in the capacity enhancement of composite electrode materials for ultracapacitor.

Key Words : Ultracapacitor, Carbon nanotubes, Surface treatment, Hydrophilicity, RuO₂

1. 서론

최근 심각해지고 있는 환경문제는 궁극적으로 온실가스의 과다 배출에 의한 지구온난화 문제이므로 이를 해결하기 위해서는 이산화탄소를 줄일 수 있는 새로운 에너지 시스템이 필요하다. 특히 이산화탄소가 배출되더라도 쉽게 포집이 가능한 발전시설과는 달리 국내 총 에너지 소비량의 20%를 상회하는 수송용 에너지의 경우 산발적으로 발생하는 이산화탄소를 포집하기란 사실상 불가능하기 때문에 온난화의 주범으로 지목되고 있다[1]. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 친환경 자동차 연구개발에 관심이 집중되고 있다. 현재의 기술 수준에서 성공적인 개발 가능성이 높은 친환경 자

동차는 두가지 타입으로 내연기관과 충전이 가능한 에너지 저장장치와의 조합을 통해 연비를 2배이상 향상시킬 수 있는 하이브리드 자동차(Hybrid Electric Vehicles, HEV)와 수소를 연료로 하여 이산화탄소 배출이 전혀 없는 연료전지 자동차(Fuel Cell Electric Vehicles, FCEV)로 대별된다[2]. 본 연구에서 개발하고자 하는 울트라캐패시터는 이 두가지 타입의 친환경 자동차에 모두 적용되어야만 하는 필수적인 에너지 저장장치로서 회생제동에 의한 에너지 효율향상 측면이나 고출력을 요할시 부하응답성을 높이기 위해서 반드시 필요한 디바이스이다. 실제 울트라캐패시터는 최신의 연료전지 자동차 모델인 혼다의 FCX시리즈나 기아의 모하비에 장착되어 그 필요성이 입증되었다.

울트라캐패시터는 일반적인 전기화학 캐패시터인 EDLC(Electrochemical Double Layer Capacitor)와는 약간 다른 메커니즘을 가진 에너지 디바이스로서 받아들여지고 있는데 EDLC의 경우 전극과 전해질 사이에 전자 전달반응이 없는 non-Faradaic process를 통해 전기에너지를 저장하는데 반해 울

1. 부산대학교 기계공학부

(부산시 금정구 장전동 산30)

a. Corresponding Author : yongtae@pusan.ac.kr

접수일자 : 2009. 8. 12

1차 심사 : 2009. 10. 13

심사완료 : 2009. 11. 20

트라캐피터는 계면에서 실질적인 전자전달이 있는 Faradaic process를 통해 전기에너지를 저장하는 이차전지와 유사하다. 그러나 이차전지와 같이 느린 redox 반응이 아닌 매우 빠른 반응이기 때문에 캐피터 특성인 큰 파워를 얻을 수 있으며 이차전지의 특징인 큰 용량도 동시에 얻을 수 있다. 이를 유사용량(pseudo-capacitance)이라 부르며 이러한 이유로 유사캐피터(pseudocapacitor)라고 불리우기도 한다. 따라서 울트라캐피터는 이차전지의 큰 에너지 밀도와 EDLC의 큰 파워밀도를 동시에 얻을 수 있는 절충형 타입으로 여겨진다[3]. 전극재료로는 주로 산화물 계통이 많이 사용되며 특히 RuO₂가 주류를 이룬다[4,5]. 최근에는 출력개선을 위해 EDLC 전극재료인 카본 재료 중 특히 우수한 물리화학적 특성을 갖고 있는 카본 나노튜브와 RuO₂를 복합화하려는 시도가 많이 이루어지고 있는데 대부분의 경우에 있어서 카본 나노튜브 상에 RuO₂의 고른 분산이 매우 곤란한 상황이다[6]. 이러한 이유는 카본 나노튜브와 같이 완벽한 basal plane만으로 표면을 형성하는 재료의 경우 본질적으로 표면특성이 매우 inert하여 친수성 표면을 갖는 RuO₂와 친화성이 전혀 없어 입자끼리 뭉침이 심하게 발생하기 때문이다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 최근까지 나노튜브의 표면처리를 통한 다양한 개선 방법이 제안되어 왔고, 용량개선에 효과적임이 보고되었다[7-9]. 그러나 이러한 연구들은 개별적으로 수행되었을 뿐만 아니라 나노튜브의 종류, 담지량, RuO₂의 크기 등이 모두 다르기 때문에 최적의 방법을 선정하기 위해 비교 평가하는 것은 사실상 불가능하다.

본 연구에서는 표면 처리 방법 중 가장 일반적으로 사용되어지는 산처리와 열처리 방법을 적용하여 친수성 정도, 분산도, 그리고 최종적으로 축전용량 까지 동일한 조건에서 비교 평가하였다. 산처리를 위해 강산인 H₂SO₄/HNO₃를 사용하였으며, 열처리는 공기 분위기하에서 실시되었다. 얻어진 샘플들은 FT-IR, Boehm titration, TEM, 순환전위법 등을 통해 표면 구조 및 분산 상태 그리고 울트라캐피터 용량 측면에서 평가하였으며, 최종적으로 두 방법의 차이점을 비교하였다.

2. 실험

2.1 카본 나노튜브의 표면처리

전극재료로서 일반적인 CVD 방법에 의해 제작된 다중벽 카본 나노튜브(Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWNT, 일진나노텍)를 사용하였으며

6M 염산용액으로 70°C에서 1시간 처리하여 정제하였다. 정제된 MWNT의 표면처리를 위해 진한 황산/질산 혼합산 용액(98% H₂SO₄ : 70% HNO₃ = 3 : 1, 부피비)을 이용하여 70°C에서 1시간동안의 산처리와 450°C의 공기분위기하에서 1시간동안 열처리를 실시하였다. 이하에서 정제된 MWNT, 산처리된 MWNT, 열처리된 MWNT를 각각 p-MWNT, o-MWNT, h-MWNT로 표기한다. 이렇게 얻어진 MWNT와 RuO₂를 복합화하기 위해 NaOH 침전법을 사용하였다. 우선 MWNT가 고르게 분산된 수용액에 최종 RuO₂의 질량비가 50%가 되도록 0.5M RuCl₃ 전구체를 적정량 투입하고 강하게 교반하면서 0.15M NaOH를 천천히 적하하여 pH가 7에 도달하면 여과 수세한다. 최종적으로 얻어진 샘플의 산화수를 높이기 위해 150°C, 16시간 annealing하여 샘플을 얻었다. 다양한 MWNT와 복합화된 RuO₂ 샘플은 RuO₂/p-MWNT, RuO₂/o-MWNT, RuO₂/h-MWNT로 표기한다.

2.2 친수성 평가

도입된 산소함유 관능기를 평가하기 위해 FT-IR (AVATAR-360, Nicolet)을 이용하였으며 KBr에 희석시켜 제작된 펠렛을 이용하여 측정하였다. 관능기의 정량적인 평가를 위해서는 Boehm titration 기법을 이용하였으며 카르복시기의 양을 주로 측정하였다.

2.3 울트라캐피터 용량 평가

울트라캐피터 용량은 Potentiostat (VSP, Bio-Logic)을 이용하였으며 순환전위법을 통해 평가되었다. 작동전극은 GC 전극 상에 RuO₂/MWNT (80%), Acetylene black (10%), PVdF (10%)로 구성되었으며 기준전극은 포화칼로멜전극(SCE), 상대전극은 백금 와이어가 사용되었다. 전해질은 1M 황산 수용액이 사용되었으며 10분간 질소 퍼징 후 100 mV/s의 scan rate로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 표면처리 전후의 MWNT의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다. 처리전인 p-MWNT에서는 친수성을 나타내는 카르복시기의 C=O 스트레칭에 해당하는 1720 cm⁻¹ 부근의 피크가 전혀 보이지 않는 반면 처리후의 샘플에서는 강하게 나타난다. 특히 피크의 크기는 o-MWNT > h-MWNT > p-MWNT 순으로 나타났는데 이는 산처리 샘플의 경우가 친수성 작용기인 카르복시기가 가장 많이

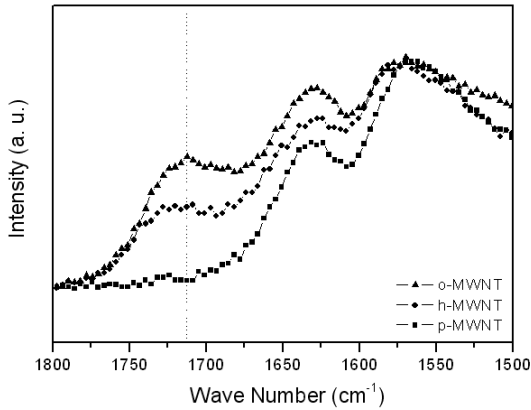


그림 1. 표면 처리에 의한 FT-IR 스펙트럼 변화.
Fig. 1. FT-IR spectrum change by surface treatment.

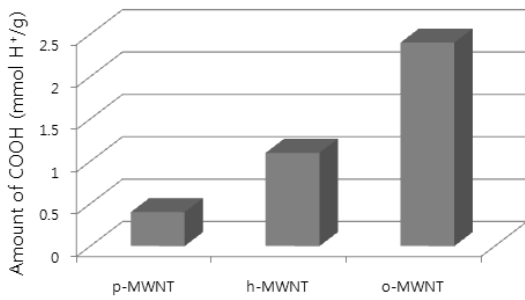


그림 2. Boehm titration에 의한 친수성 카르복시기 정량 평가.
Fig. 2. Quantitative evaluation of hydrophilic carboxyl groups with Boehm titration.

도입되었음을 의미한다. 열처리 샘플의 경우는 카르복시기가 어느정도 도입은 되나 o-MWNT에 비해서는 적은 것으로 나타나는데 이를 통해 친수성을 개선시키기 위해서는 산처리가 열처리에 비해 우수한 방법임을 확인할 수 있었다.

위와 같이 FT-IR을 통해서 친수성 작용기를 정성적으로 평가할 수 있는데 Boehm titration 기법을 사용하면 도입된 카르복시기의 양을 정량화할 수 있다. 그림 2에 나타나듯이 산처리에 의한 카르복시기의 형성이 가장 활발한 것을 확인할 수 있으며 이는 FT-IR의 결과와도 일치한다. 따라서 친수성을 증가시키기 위해서는 강한 산처리가 열처리에 비해 유리한 것을 확인할 수 있었다.

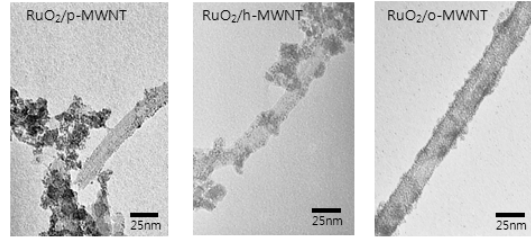


그림 3. 표면 처리에 의한 분산성 변화.
Fig. 3. Dispersity change by surface treatment.

표면처리에 의해 얻어진 친수성은 RuO₂와의 복합화에 있어서 매우 유리하게 작용한다. 기존의 연구에서 RuO₂가 MWNT상에 응집되어 큰 입자를 형성했던 주요 원인은 MWNT의 inert한 표면 특성 때문인데 이를 친수성을 띄는 표면으로 바꿔줄 경우 우선 물에 분산이 잘 되기 때문에 RuO₂ 전구체와 균일한 혼합이 가능하며 또한 RuO₂가 형성된 후에도 표면이 하이드록사이드(-OH)로 덮여 카르복시기와 에스테르 결합을 통해 강한 상호작용을 보일 수 있어 분산성을 크게 개선시킬 수 있다.

실제로 그림 3의 TEM image에서 보이듯이 표면 친수성이 커질수록 분산도가 크게 개선되는 것을 확인할 수 있다. 우선 p-MWNT와 복합화된 RuO₂의 경우 MWNT와 RuO₂가 사실상 별개로 존재하는 것을 볼 수 있는데 이는 p-MWNT의 inert한 특성으로 전구체와의 혼합단계에서부터 균일한 상태를 형성하는 것이 불가능하며 특히 RuO₂의 침전시에는 친화성이 전혀 없어 분산성이 매우 나쁜 결과가 얻어졌다. 이에 반해 o-MWNT의 경우 전구체와의 혼합단계에서 이미 충분한 친수성으로 균일하게 분산되어 혼합되었기 때문에 침전단계에서 RuO₂의 입자 응집을 표면 카르복시기와 에스테르 결합 형성을 통해 억제할 수 있어 매우 우수한 분산 특성을 얻을 수 있었다.

울트라캐패시터의 RuO₂ 입자는 산화수를 높이기 위해서 annealing을 하게 되는데 이때 porous한 구조는 유지된 상태로 진행되어야 한다. 만약 과도한 annealing을 통해 결정구조가 형성될 경우 결정화된 부분은 더 이상 전해질과 접촉하여 전극-전해질 계면을 형성할 수 없기 때문에 용량에 기여하지 못하여 용량의 감소를 불러온다. 본 연구에서는 같은 annealing 조건을 사용하였는데 구조 분석을 위해 XRD 분석을 실시한 결과 흥미로운 데이

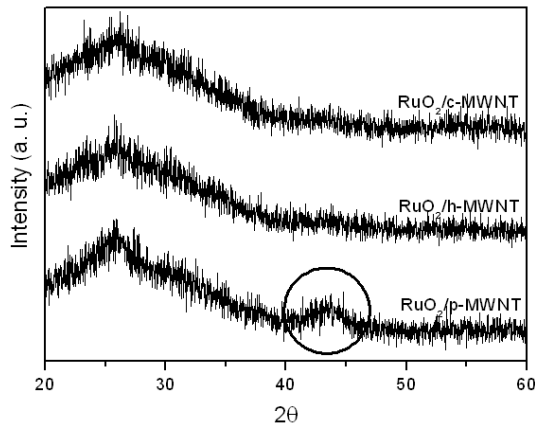


그림 4. 표면처리에 따른 RuO₂ 결정구조 변화.
Fig. 4. Lattice structure change of RuO₂ by surface treatment.

터가 얻어졌다. 그림 4는 150°C 공기분위기하에서 16시간동안 annealing한 샘플을 대상으로 XRD 구조분석을 실시한 결과인데 입자사이즈가 작게 균일하게 분산되어 있는 RuO₂/h-MWNT나 RuO₂/o-MWNT의 경우 RuO₂의 결정구조에 해당하는 피크를 발견할 수 없으나 큰 사이즈의 입자가 묻쳐져 있는 RuO₂/p-MWNT의 경우 2θ=43° 부근에서 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 그러나 이는 흥미롭게도 RuO₂의 결정구조가 아닌 금속 Ru(101) 면에 해당되는 피크로서 RuO₂ 내부에 일부 Ru 금속이 존재한다는 것을 의미한다. 이는 분산성이 좋지 못하여 큰 사이즈의 입자 응집이 발생할 경우 Ru 금속이 일부 석출될 수 있음을 의미하는데, annealing시 직접 접촉된 MWNT와의 전하전달에 의해 일부 Ru이 환원된 것으로 생각된다. Ru 금속은 용량에 전혀 기여하지 못하기 때문에 큰 용량 손실을 불러오게 된다. 따라서 표면 처리에 의한 친수성의 증가 및 이를 통한 분산성의 개선은 단순히 작은 사이즈의 RuO₂를 고르게 MWNT상에 분산시키는 것 이외에 용량에 기여하지 못하는 Ru 금속의 석출을 막을 수 있어 용량개선에 큰 도움을 줄 수 있을 것으로 판단된다.

최종적으로 표면처리에 의한 친수성의 증가 및 분산성의 개선이 울트라캐패시터 용량에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 순환전위법을 이용한 축전용량 평가를 실시하였다. 그림 5에서 나타났듯이 친수성이 증가할수록 입자사이즈가 작아지고 균일한 분산을 얻을 수 있어 축전 용량 역시 큰 폭으로

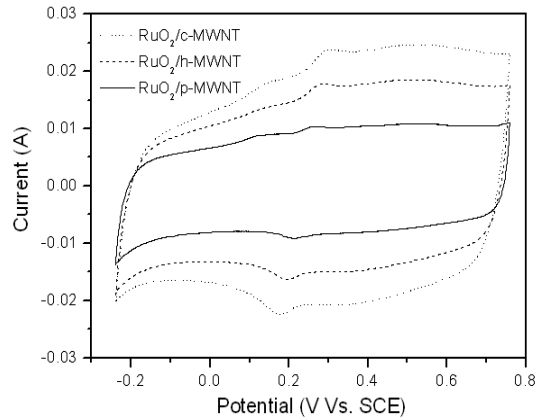


그림 5. 표면 처리에 의한 울트라캐패시터 용량 변화.
Fig. 5. Capacitance change by surface treatment.

증가하는 것을 확인할 수 있다. RuO₂/p-MWNT의 경우 147.39 F/g을 나타낸 반면 RuO₂/h-MWNT의 경우는 244.31 F/g으로 개선되었고 특히 RuO₂/o-MWNT는 무려 2배 이상 상승한 319.33 F/g의 우수한 용량 개선을 나타내었다. 따라서 산처리가 분산성 개선에 가장 유리하며 최종적으로 용량개선에 도 가장 적합한 방법임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 울트라캐패시터의 전극재료로서 RuO₂와 MWNT를 복합화 함에 있어 분산도를 개선시키기 위한 표면처리 방법 중 대표적인 산처리와 열처리 방법을 비교 분석하였다. 산처리를 위해서는 강산인 H₂SO₄/HNO₃를 이용하였고 열처리는 공기분위기에서 실시되었으며, 친수성의 증가 및 분산성의 변화, 그리고 최종적으로 이를 통한 울트라캐패시터 축전 용량의 개선을 비교 평가하였다. 산처리와 열처리 두가지 처리 모두에서 친수성 증가 효과는 관찰되었으나 산처리의 경우가 친수성 카르복시기의 도입에 더욱 효과적이었으며 이를 통해 분산성의 개선도 우수하였다. 특히 친수성 처리를 하지 않아 RuO₂가 매우 응집된 상태로 얻어진 샘플의 결정구조 해석에서 Ru (101)에 해당하는 피크가 관찰되어 분산성이 좋지 않아 큰 사이즈로 응집된 샘플의 경우 annealing시 용량에 전혀 기여하지 못하는 Ru 금속이 석출될 가능성이 있는 것으로 밝혀져 큰 용량의 저하를 동반하였다. 최종

적으로 평가된 축전 용량에서는 산처리에 의해 분산이 잘 된 샘플의 경우 열처리 샘플에 비해 30%, 처리하지 않은 샘플에 비해서는 2배 이상의 용량 개선 효과를 확인할 수 있었다. 따라서 RuO₂와 MWNT를 복합화하는 경우에 있어서 MWNT의 친수성을 증가시키기 위해서는 강산에서의 산처리 방법이 공기 중에서의 열처리에 비해 더욱 효과적임을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2007년도 부산대학교 교내학술연구비(신임교수연구정착금)에 의한 연구임.

참고 문헌

- [1] 전홍신, 김형택, “에너지 연소 환경”, 한티미디어, p. 27, 2006.
- [2] 양민복, “미래형 자동차”, 인터뷰진, p. 183, 2007.
- [3] B. E. Conway, “Electrochemical supercapacitor: Scientific fundamentals and technological applications”, Kluwer academic, p. 259, 1999.
- [4] H. Liang, F. Chen, R. Li, L. Wang, and Z. Deng, “Electrochemical study of activated carbon-semiconducting oxide composites as electrode materials of double-layer capacitors”, *Electrochim. Acta.*, Vol. 49, p. 3463, 2004.
- [5] M. Ramani, B. S. Haran, R. E. White, B. N. Popov, and L. Arsov, “Studies on activated carbon capacitor materials loaded with different amounts of ruthenium oxide”, *J. Power Sources*, Vol. 93, p. 209, 2001.
- [6] X. Qin, S. Durbach, and G. T. Wu, “Electrochemical characterization on RuO₂ · xH₂O/carbon nanotubes composite electrodes for high energy density supercapacitors”, *Carbon*, Vol. 42, p. 451, 2004.
- [7] J. Ko, K. Ryu, S. Kim, and K. Kim, “Supercapacitive properties of composite electrodes consisting of polyaniline, carbon nanotube, and RuO₂”, *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 39, p. 1331, 2009.
- [8] Y. Kim, K. Tadai, and T. Mitani, “Highly dispersed ruthenium oxide nanoparticles on carboxylated carbon nanotubes for supercapacitor electrode materials”, *J. Mater. Chem.*, Vol. 15, p. 4914, 2005.
- [9] J. Park, J. Ko, and O. Park, “Carbon nanotube/RuO₂ nanocomposite electrodes for supercapacitors”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 150, p. A864, 2003.