

탄소나노튜브 분말의 에너지저장 이용

안 증 호

안동대학교 신소재공학부

Application of Carbon Nanotube Powders to Energy Storage

Jung-Ho Ahn

Department of Materials Engineering, Andong National University

1. 서 론

탄소재료는 결정구조에 따라 카본블랙(carbon black), 그래파이트(graphite), 탄소섬유(carbon fiber) 등 다양한 형태가 있으며 그 응용 또한 광범위하다. 이는 탄소재료가 화학적으로 매우 안정하고, 열 및 전기전도성이 우수하며, 기계적인 특성면에서도 고강도, 고탄성율을 가지고 있어서 구조적으로 안정하기 때문이다. 특히 C_{60} (fullerene)와 탄소나노튜브(carbon naotube : CNT) 등 근래 새로이 발견된 탄소물질들¹⁻²⁾은 그 독특한 결정구조와 성질로 인해 다양한 분야의 응용이 예상된다. 이들은 강한 공유결합을 하고 있는 탄소원자들의 판상결정구조, 즉 graphene sheet 가 공 모양 혹은 튜브 형상으로 말린 형태를 가지고 있다. 탄소나노튜브의 경우, graphene sheet가 원통형으로 말리는 각도(helicity, chirality)에 따라 armchair형, zigzag형 및 chiral형 등 세 종의 단벽 탄소나노튜브(single wall carbon nanotubes: SWCNT)와, 이것이 다시 여러 겹을 이루는 다중벽 탄소나노튜브(multi-wall carbon nanotubes; MWCNT)로 구분된다(그림 1). 이들 탄소나노튜브들은 구조적 유사성에도 불구하고 직경이나 chirality에 따라 반도체, 도체적인 성질, diamond에 상응하는 일축방향(c-axis)의 우수한 전기 전도성을 갖는 등 각기 다양한 성질을 가지며 독특한 화학³⁾, 전기전자⁴⁾, 광학⁵⁾ 및 기계적 성질⁶⁾을 가지고 있다. 후자의 경우, 현재 까지 알려진 이론 및 실험적 자료들에 의하면 탄성계수가 1 TPa 이상이고 항복응력도 고강도 강도의 10~100배에 이를 것으로 보고 있다. 기계적 성질 이용 이외에 탄소나노튜브의 응용이 향후 기대되는 분야로는 single-electron

transistors^{7,8)}, molecular diodes⁹⁻¹¹⁾, electron emitter(FED, 마이크로웨이브 증폭기), AFM용 나노 tip, 메모리소자¹²⁾, logic gates^{13,14)} 등 각종 전자소자와 촉매재¹⁵⁾, 화학적 센서 등이 있다.

그러나 이러한 여러 응용 가능 기술 중 실제로 탄소나노튜브가 가장 가까운 장래에 사용 될 수 있는 분야로 많은 사람들이 에너지 저장 이용을 꼽고 있다. 탄소나노튜브가 아니더라도 그래파이트 등 기존의 탄소재료는 이미 연료전지나 리튬이온전지 등 전기화학적 응용분야에 성공적으로 사용되고 있다. 탄소나노튜브가 특히 관심을 끄는 것은 나노크기, 매끈한 표면, 1차원적 특이한 결정구조 등이 에너지 저장에 훨씬 효과적일 것으로 예상 되기 때문이다. 특히 CVD 방법으로 제조된 탄소나노튜브는 경제성과 해결해야 할 기술적 난이점 등 여러 측면을 고려할 때 가장 실용화가 가까운 분야이다. 현재 탄소나노튜브를 합성하는 방법으로는 laser ablation¹⁶⁾, 아크 방

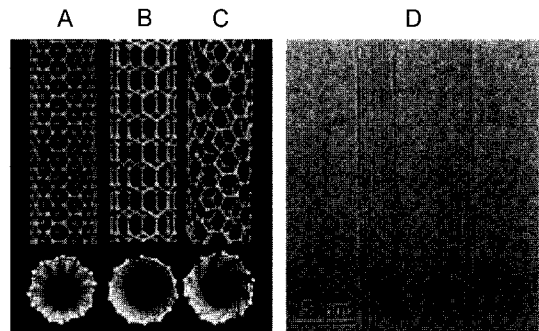


Fig. 1. Schematic illustrations of the structures of (A) armchair, (B) zigzag, and (C) chiral SWNTs. (D) Transmission electron microscope (TEM) image of a MWNT containing a concentrically nested array of nine SWNTs.

전^{17,18}), CVD¹⁹⁻²¹) 등이 있다. 이들 중 CVD 방법은 비교적 염가로 양산이 가능하기 때문에 에너지 저장용 탄소나노튜브의 이용에 가장 적합한 공정으로 여겨지고 있다. 더구나 이렇게 제조된 탄소나노튜브는 나노분말재료의 일반적인 난제 중의 하나인 소결 등 벌크성형 없이 분말의 형태로 직접 이용 할 수 있다는 이점도 있다.

탄소나노튜브의 에너지 저장 방식에는 물리화학적 방법과 물리적인 방법이 가능하다. 먼저 탄소나노튜브를 수소저장재료로 이용하는 경우, 물리적 흡착을 통해 기체 혹은 액체상태의 수소를 저장 시킬 수 있다. 저장된 수소는 연료전지와 같은 다양한 방법으로 수소에너지원으로 사용 할 수 있다. 다음은 탄소나노튜브를 2차전지의 전극재로 사용하여 전기에너지의 형태로 에너지를 저장 할 수 있으며, 이 경우 수소와 리튬의 두 원소를 전기화학적으로 저장시킬 수 있다. 마지막으로 이와 같은 물리화학적 방법 외에 탄소나노튜브의 기계적 탄성을 이용하는 물리적 방법도 가능하다. 본 고에서는 분말 형태로 이용하는 탄소나노튜브의 이러한 여러 가지 에너지저장법에 대해 소개하고자 한다.

2. 흡착에 의한 수소의 저장

수소저장재료는 연료전지, 수소저장시스템, 수소자동차, Ni/MH 2차전지, Heat-pump 시스템 등, 차세대 청정 대체에너지의 저장매체로서 매우 다양하게 응용될 수 있다. 그러나 현재의 수소저장합금은 이러한 용도에 효과적으로 사용되기에는 크게 미흡하며,

따라서 새로운 수소저장재료의 출현이 매우 필요하다. 미국 Department of Energy (DOE)는 수소를 사용하는 PEMFC 연료전지에 적용하기 위해서 최소한 탄소대비 6.5wt%의 수소가 저장되는 신소재의 개발을 목표로 하고 있다. 그 중 탄소나노튜브가 후보재로 크게 부각한 이유는 이 보다 높은 수소 저장치를 가질 수 있다는 실험결과들이 보고되었기 때문이다. 즉, Van der Waals의 인력에 의한 수소기체나 액체의 물리적 흡착(physisorption)과 나노튜브 중앙의 hole부위를 통한 모세관 현상을 통해 상당량의 수소가 분자 형태로 저장될 가능성이 있다는 것이다. 표 1에는 2002년까지 보고된 흡착을 이용한 수소저장의 대표적인 주요결과들이 예시되어 있다. 표에서 보듯이 보고된 실험치들은 0~67.55wt%로 매우 큰 편차를 보이고 있다. 이에 대해 현재까지 일반적으로 받아들여지고 있는 관점을 정리해보면 다음과 같다.

먼저, 14wt% 이상의 수소저장 결과들에 대한 의문점이다. Rodriguez등은²³⁾ graphite layer가 c-axis에 45°의 방향으로 된 herringbone 구조의 탄소 nanofiber가 상온(298K), 11.35 MPa의 압력에서 최대 수소저장능력이 67.55wt%에 이른다고 발표하였다. 이 결과가 사실이라면 수소저장 매체로서의 응용에 엄청난 파장이 예상되었다. 그러나 튜브 보다 훨씬 수소저장능이 작을 것으로 예상되는 fiber형상에서 이같이 높은 값이 나온 점에서 결과에 대한 의문이 제기되었으며, 이론적으로도 C원자 1개당 24개의 H원자가 결합되어야 하므로 신빙성이 없는 결과로 보인다. 대부분의 예측들은 H/C의 비가 2 보다 큰 경우, 즉 14wt% 이상의 수소저장은 불가능할 것으로 보고 있다.

Table 1. Overview of reported storage capacities of hydrogen gas²²⁾.

Materials	Density (wt%)	Temp (K)	Pressure (MPa)	Reference	Year
GNF(herring bone)	67.55	RT	11.35	Rodriguez	1998
GNF(platelet)	53.68	RT	11.35	Rodriguez	1998
Li-MWCNT	20	~473	0.1	Chen	1999
K-MWCNT	14	<313	0.1	Chen	1999
SWCNT(low purity)	5.10	273	0.04	Dillon	1997
SWCNT(high purity)	8.25	80	7.18	Dillon	1997
SWCNT(high purity)+Ti alloy	6.7	~300	0.07	Dillon	2000
Li-MWCNT	~2.5	~473	0.1	Yang	2000
MWCNT	<1	RT	-	Beguín	2000
SWCNT, MWCNT	<0.1	RT	3.5	Tibbets	2001
SWCNT+Ti alloy	0	RT	0.08	Hirscher	2001

다음은 기존의 활성탄소나 높은 비표면적의 탄소와 비슷한 2wt% 이하의 낮은 수소저장 보고치에 대한 해석이다. 물론 활성화된 탄소도 5-10 nm의 기공을 갖는 경우 150K 부근의 저온(1 atm)에서 통상의 수소저장합금 보다 3배 이상의 값인 6-12wt%의 수소 저장용량을 가진 예도 보고되어 있다. 그러나 활성탄소는 상온 부근에서 탄소표면과 수소분자 간의 물리적 흡착이 불안정해 수소저장이 불가능하다. 반면에 탄소나노튜브는 1999년 G. Stan등이 튜브내 수소의 반응모델링 결과에 의하면 상온에서도 안정한 Van der Waals형 adsorption potential을 나타낸다고 보고하였다. 실제 탄소나노튜브 내에 저장된 수소가 상압에서 자발적으로 빠져나오는 desorption 현상이 심각한 문제로 제기된 보고는 아직 없다. 설사 이러한 현상이 다소 있더라도 F나 CO, COOH와 같은 complex 계통의 착이온을 수소 흡착된 나노튜브에 흡착(adsorption) 시켜줌으로서 수소 유출통로로 막아 주어, 활성탄소와는 달리 desorption 현상을 극소화할 수 있을 것으로 본다. 결론적으로 탄소나노튜브에서 2wt% 이하의 낮은 수소저장이 보고된 경우는 나노튜브의 특이 구조로 예상되는 높은 수소저장능이 여러 원인에 의해 제대로 발현하지 못한 경우로 생각된다.

마지막으로 2~14wt%의 저장치를 가지는 실험 결과들의 해석인데, 관련 저장 메커니즘이 명확히 규명되지 않아 이론적으로 많은 논란이 있는 범위에 해당한다. 수소의 탄소나노튜브 내 물리적 흡착에 근거한 대부분의 모델링이나 simulation 이론치들은^{24,25)} 10 MPa 정도의 압력과 77K 부근의 저온에서는 10wt% 내외의 수소저장이 가능하지만, 상온에서 보고된 비슷한 실험치들의 원인에 대해서는 명확히 설명하지 못하고 있다.

이론적으로 수소저장이 가능한 탄소나노튜브내 site 중에서(그림 2) 가장 중요한 것은 중앙의 nano-hole이다. 이밖에 hole 보다는 덜 중요하나 튜브의 외부 표면도 간과 할 수 없는 중요한 흡착 site로 해석하고 있다. 이는 단순히 나노튜브가 높은 표면적을 갖고 있다는 점에서가 아니라 튜브의 기하학적형상과 결합에너지의 관점을 모두 고려해서 예측된 것이다. J. Karl 등은²⁶⁾ 전체 수소저장량의 약 14wt% 정도가 튜브표면의 침입형 site에 흡착하는 수소에 기인하는 것으로 예측하였다. 또 다른 흡착site로는 튜브 다발(nanorope) 사이의 공간이다. 나노튜브는 타 나노분말이 그렇듯이 통상 심하게 응집되어있으므로 튜

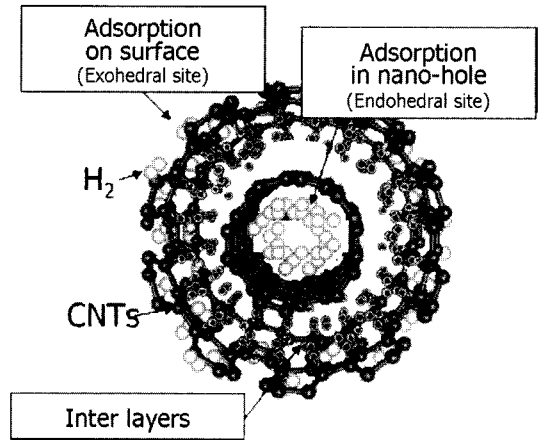


Fig. 2. Possible adsorption sites of hydrogen for carbon-nanotubes.

브다발 사이에 많은 미세공간이 존재하고, 그 결과 튜브의 packing상태도 수소저장에 크게 영향을 미칠 것으로 본다. 특히 MWCNT의 경우에는 추가로 graphene sheet(다중벽) 사이의 간극도 수소저장에 중요한 영향을 미칠 것으로 보고있다.

한편 물리적 흡착에 의한 수소의 저장 외에 탄소나노튜브와 수소의 화학적 흡착(chemisorption)을 부분적으로 이용하여 수소저장능을 향상시키는 방안도 모색되고 있다. X. D. Bai 등에 의하면 self-consistent charge density-functional-based tight-binding method(SCC-DFTB)와 같은 방법으로 수소 원자를 일부 화학적흡착 시키면 더 깊은 interaction potential well을 갖게되어 많은 양의 수소(이론적으로 ~8wt%)를 안정적으로 저장할 수 있을 것으로 예측하였다. 화학적 흡착을 위해서는 수소분자의 분해를 촉진하는 촉매가 필요하다. P. Chen 등은 분해촉매로 Li, K가 doping된 탄소나노튜브를 제조하여 수소 저장능을 향상시켰다고 보고하였다. 그러나 이러한 Li doping된 탄소나노튜브의 경우 수소 방출온도가 670K 이상의 고온인 단점도 있다. 즉, Li-H의 강한 친화력에 의해서 수소방출온도가 증가하며, 아울러 고온반응에 의한 Li, K의 doping이 불균일한 문제점도 있다. Li, K대신 촉매로서 수소와 친화력이 없으면서 높은 수소분해능을 갖는 Ni 등을 사용하는 연구도 진행되고 있다.

탄소나노튜브의 수소저장능을 증가시키는 또다른

중요한 방법은 튜브의 모양을 변화시키는 것이다. 이는 탄소나노튜브가 튜브의 길이, 직경, 굽힘이나 결합부 등 기하학적 구조에 의해 수소저장 특성이 크게 영향을 받기 때문이다. 특히 나노튜브의 막힌 구조를 열어주어 수소분자의 출입을 용이하게 함으로써 에너지저장 특성을 크게 개선시킬 수 있다.(4절 참조) 실제로 F. Liu 등은²⁷⁾ MWCNT를 불필링시킴으로서 튜브를 짧고 열린구조로 변환 시켜줌과 동시에 흡착site도 증가시켰으며, 그 결과 상온에서의(8-9 MPa) 수소흡장량이 3배 정도 증가하였다고 보고하였다.

3. 수소의 전기화학적 저장

탄소나노튜브에 수소를 저장하는 두번째 방법은 충전방전을 통한 전기화학적 방법이다. 즉 수소저장합금을 사용하는 현재의 Ni-MH(metal hydride)전지에서와 같이 탄소나노튜브 분말을 2차전지의 전극재료로 이용하는 방법이다. 이는 물리적 흡착에 의한 수소의 기, 액상 저장과 달리 화학적 흡착을 적극 이용한 것이라 할 수 있다. 전기화학적 수소저장을 위해 가장 많이 연구되고있는 전지의 구성은 6M의 KOH 수용액을 전해액으로 사용하고, 전극인 부극으로는 탄소나노튜브 분말, 양극으로는 Ni(Au)분말을 각기 pellet이나 기판에 도포한 형태로 사용하는 것이다. 전지의 충전중에는 전해액 중의 H₂O가 전해되어 H⁺가 발생하며, 수소이온은 전극재 속에 재흡수, 삽입(intercalation)되거나 수소분자형태로 재결합해 표면에 기체 bubble을 형성한다. 반면 방전중에는 전극분말 중에 삽입된 수소가 OH⁻와 재결합하여 전해액중에 H₂O로 환원한다. 이때 전극중에 저장된 수소의 양은 충전전 전류량을 측정함으로써 계산하며²⁸⁾ 1 Ah/g이 대략 3.54wt% 수소 저장량에 해당된다. 표 2에는

대표적인 전기화학적 수소저장의 보고치들이 예시되어 있다.

표에서 보는바와 같이 Nutzenadel 등은³⁰⁾ SWCNT와 Au의 두 전극을 분말혼합체 pellet으로 만든 후 110 mAh/g(-0.39%)의 수소저장 결과를 얻었으며, 싸이클 반복후에도 용량열화가 작았다고 보고하였다. Fazle Kibria등은³¹⁾ 수소기체 흡착에 의한 경우에서와 마찬가지로 Li이나 K과 같은 알칼리금속을 도핑하여 보다 높은 용량을 얻는다고 하였다. 또, Dai 등은³²⁾ 다발형태의 탄소나노튜브를 전기화학적 반응을 더 촉진시키기 위해 pellet이 아닌 Ni foam에 도포하여 보다 개선된 값을 얻었으며, 싸이클 특성도 100회 후에 용량의 80%가 유지 된다고 하였다. Zuttel 등³³⁾의 보고에 의하면, 기존의 수소저장합금(금속수화물)은 특정전압 값에서 수소가 저장되는데 반하여, 탄소나노튜브의 경우는 이러한 점이 관찰되지 않아(그림 3) 수소의 특정한 침입형태나 상변태 없이 수소저장이 이루어진다고 유추하였다. 일부 연구는 탄소나노튜브의 전기화학적 수소저장에 대해 회의적인 예측³⁴⁾도 있으나 많은 실험보고들이 0.7~0.9wt% 범위에서 가역적인 충전전 값을 보여주는 점으로 미루어 수소가 전기화학적으로 저장되는 증거로 보고있다. 일부 연구²⁸⁾는 이론적으로 2wt% 까지 전기화학적 수소저장이 가능하다고 보고 있으며, 이에 대한 확인 연구가 더 필요하다.

4. 리튬의 전기화학적 저장

수소 이외에 리튬도 전기화학적으로 탄소나노튜브에 저장 할 수 있다. 현재의 상용 리튬이온전지에서 볼 수 있듯이 탄소재료는 리튬과의 전기화학적 안정성과 가역적 반응으로 이미 전극재로서 성공적으로

Table 2. Overview of electrochemical storage capacities of hydrogen²⁹⁾

Materials	Process	Purity	Discharge (mAh/g)	H storage (wt%)	Reference	Year
SWCNT	Arc	a few %	110	0.39	Nutzenadel	1999
MWCNT	CVD	?	200	0.8	Qin	2000
SWCNT	Arc	80%	800	2.9	Rajalakshmi	2000
SWCNT	LA	90%	440	1.6	Fazle Kibria	2001
SWCNT(+Li)	LA	90%	640	2.3	Fazle Kibria	2001
SWCNT(rope)	Arc	60%	503	1.84	Dai	2002
SWCNT	Arc	70%	550	2	Zuttel	2002

(LA: Laser ablation)

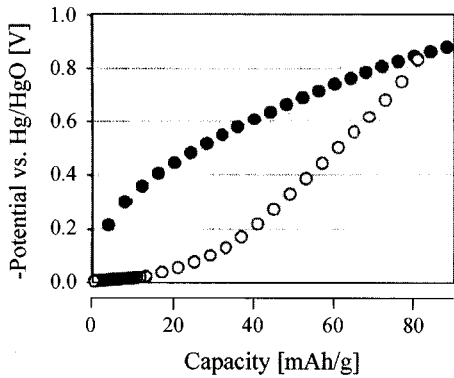


Fig. 3. Equilibrium charge-discharge curves of an electrode of SWCNT with Au powder of counter electrode. (full circle : charge, open circle: discharge)

사용되고 있다. 탄소재료를 부극으로 사용하는 2차전지의 반응식은 $x\text{Li} + \text{C}_6 \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{C}_6$ 으로 리튬이온이 양쪽 전극을 왕래하면서 전기에너지를 저장하게 되는 원리이다. 에너지 용량은 Li이온이 가역적으로 탄소 활물질에 삽입-이탈(intercalation-deintercalation)하면서 형성하는 리튬의 포화량, 즉, Li_xC_6 로 결정된다. 그래파이트를 사용하는 현재의 리튬이온전지에서는 열역학적 포화 안정상이 LiC_6 이며, 372 mAh/g의 이론 에너지용량을 갖게 된다. 한편, 탄소나노튜브의 경우는 기존탄소재에 비해 독특한 기공구조, 결합구조 및 화학결합상태의 변화 덕분에 추가의 용량이 기대되고 있다. 우선 구조적으로는 중앙 hole 뿐만 아니라 튜브벽 등으로 상당량의 리튬이온이 저장될 수 있다. 더구나 탄소나노튜브는 개별적으로 있는 것이 아

니라 Van der Waals의 힘으로 인해 튜브가 통상 nanorope의 형태를 이루고 있어(그림 4), 이 공간으로도 많은 양의 리튬이 저장될 것으로 보인다. 실제로 보고된 탄소나노튜브의 방전용량들은 비록 편차는 많지만 기존 탄소재의 372 mAh/g(LiC_6) 보다 훨씬 높은 경우가 대부분이다. 그림 5는 본 연구실에서 CVD로 합성한 순도 >90%의 MWCNT의 방전값 곡선이다³⁵⁾. 그림에서와 같이 초기방전용량이 940 mAh/g으로 $\text{Li}_{2.5}\text{C}_6$ 에 해당하여 그래파이트의 372 mAh/g(LiC_6) 보다 월등히 높다. 그러나 첫 사이클 후 방전 용량이 급격히 감소하는 문제점이 있으며, 안정화 후의 가역 용량은 그래파이트 보다 약간 높거나 비슷한 수준이다. 이 같은 결과는 타 연구기관의 결과에서도 비슷하여, 높은 초기용량이 사이클 반복에 따라 급격히 감소하는 점이 탄소나노튜브의 리튬2차전지 전극재로의 실용화에 가장 큰 해결과제

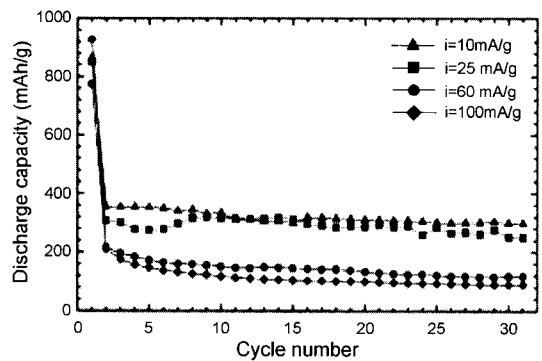


Fig. 5. Capacity vs. cycle number curves for CVD processed multi-wall carbon nanotubes.

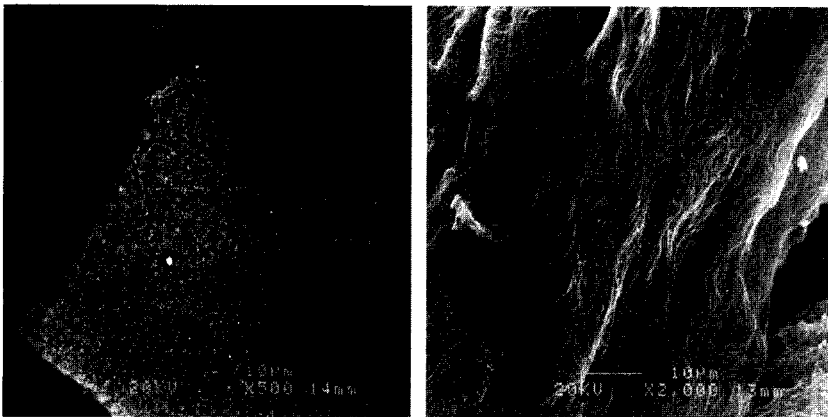


Fig. 4. Morphology of aligned MWCNT nanoropes, consisting of individual carbon nanotubes (right : high magnification).

임을 보여주고 있다. 특히 할 점은 가역용량이 전류 밀도에 크게 영향을 받는다는 점이며, 응용화 시 이에 대한 보다 상세한 분석이 필요하다.

위의 문제점을 개선하고자 리튬저장 특성을 향상시키기 위해 가장 먼저 시도되는 있는 방안은 탄소 나노튜브의 선단부를 개방화 시키고 길이를 짧게 단편화하는 것이다. 수소저장의 경우에서와 마찬가지로 리튬이온의 가장 중요한 저장위치(intercalation site)는 튜브의 중앙 hole으로 보고 있다. 그러나 현재의 제조법으로 합성된 대부분의 탄소나노튜브는 선단부가 막혀 있으며 외벽도 탄소결합의 결합구조에 의해 구부러지거나 접힌부위가 많이 존재한다. 또한 튜브도 대나무 구조(bamboo-like structure)로 튜브통로가 주기적으로 막혀있거나, 촉매로 사용한 금속입자들이 박혀있어 리튬이온이 쉽게 침입하지 못하는 구조를 가지고 있는 것이 보통이다. (그림 6)

이를 해결하기 위한 튜브개봉 및 단편화에 대해 살펴보면 다음과 같다. 먼저, 튜브의 선단부를 비롯한 결합구조는 6각형의 정상적인 벤젠고리 결합구조가 아니라 대부분 준평형한 상태의 5각형(pentagon carbon ring), 7각형(heptagon ring) 및 8각형(octagon carbon ring)으로 이루어져 있다. 그런데 D. Tomanek 등은 이러한 6각형의 구조의 C-C 결합 에너지가 -7.3 eV인데 반하여, 5각형 또는 7각형결합의 경우 -6 eV 정도로 (비정질탄소의 경우 -3.5 eV) 비교적 낮은 C-C 결합에너지를 갖는다고 예측하였다. 이로부터 非6각형고리의 결합부는 etching 등 외부자극에 의해 선택적으로 붕괴될 수 있다고 설명하였다. 이를 위한 구체적 방법으로 대기나 산소분위기에서 고온열처리해 탄소나노튜브를 부분산화시키는

방법, 강한 산에 sonication하는 방법³⁶⁾, 불밀링하는 방법^{37,38)}, 산소분압 분위기 plasma-assisted CVD 등이 시도되었다. 특히 불밀링을 행한 경우 최초 방전용량 뿐만 아니라 가역용량도 크게 개선되어 950 mAh/g(Li_{2.5}C₆)에 까지 이르는 것으로 보고되었다³⁷⁾. 강한 산에 sonication하는 공정도 비슷한 효과를 보이는데, H. Shimoda 등³⁹⁾은 이 방법으로 4 μm로 짧게 단편화한 SWCNT에서 가역용량이 744 mAh/g(Li₂C₆), 0.5 μm길이에서 781 mAh/g (Li_{2.1}C₆)를 얻었다. 그러나 두 시편의 단편화 길이의 차이가 크어도 불구하고(4 및 0.5 μm) 가역용량은 크게 차이가 나지 않음에 비추어 탄소나노튜브의 길이자체는 리튬저장특성에 큰 영향을 미치지않는 것으로 여겨진다. 그 보다는 개봉된 나노튜브의 직경이 더 큰 역할을 하는 것으로 계산되었다. 즉, 튜브의 단면이 5각형의 작은 탄소고리에서 8각형으로 증가함에 따라(즉, 튜브의 직경이 증가함에 따라) Li⁺이 그 안으로 intercalation되는 에너지는 24eV에서 2eV로 급격히 감소해 보다 쉽게 리튬이 저장된다고 유추하였다⁴⁰⁾. 그런데 이 같은 非6각형의 탄소결합고리는 탄소나노튜브의 외벽 및 내벽 등에도 상당량 존재하기 때문에 Li⁺은 중앙hole뿐만아니라 이러한 결합부위로도 상당량 intercalation되는 것으로 제안되고 있다. 즉, Li⁺은 중앙의 nanohole, 튜브 내벽 및 외벽의 결합부위로도 저장된다는 것이다. 특히 불밀링이나 강산 sonication시에는 이러한 결합구조가 추가로 형성되므로 용량 증가에 기여하는 것으로 보인다. 부연하고자 하는 점은 불밀링과 같은 개봉공정 중 특히 중요한 것은 용량이나 싸이클 특성이 특정 밀링조건하에서 매우 민감하게 최대값을 가지며, 이후 급격히 감소한다는 점이다³⁷⁾. 이는 탄소나노튜브의 과도한 불밀링이나

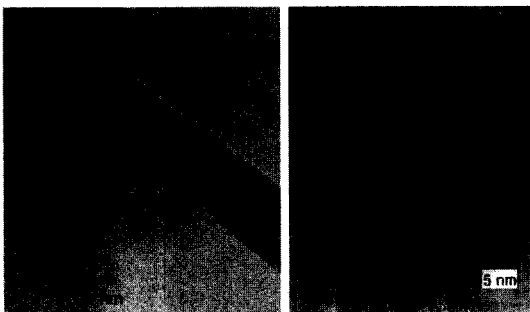


Fig. 6. Morphology of CVD processed multi-wall carbon nanotubes, showing a closed cap with a catalytic Co particle (a) and bamboo-like structure (b).

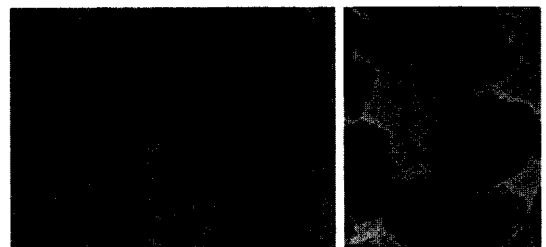


Fig. 7. TEM morphology of CVD processed MWCNT after planetary ball milling. (Left) shortened and open-tip structured CNT by optimized ball-milling condition, and (right) collapsed MWCNT by excessive dry milling.

acid sonfication이 전체적인 구조의 붕괴로 쉽게 이어진다는 점을 나타내고있다. (예 : 그림 7)

5. Supercapacity에의 이용

탄소나노튜브를 이용한 전기화학적 에너지저장에서 또 하나의 중요한 응용분야는 supercapacitor이다. Supercapacitor는 향후 특정분야에 매우 중요한 에너지 저장수단으로 이용이 예상되고 있다. 예전대 긴 수명(10^6 사이클 이상)과 기존 capacitor 보다 높은 에너지 저장용량을 가지며, 기존 전지보다 훨씬 높은 전력 밀도로 매우 짧은 시간에 작동 혹은 정지가 요구되는 하이브리드 전지자동차 등이 그 예이다. 이런 전지에서 탄소나노튜브는 화학적으로 매우 안정하며, 낮은 밀도, 우수한 전기전도도 및 높은 비표면적 등을 가지기 때문에 이상적인 supercapacitor용 전극후보재로 부상하고 있다^{41,42}. 그림 8에는 supercapacitor의 원리에 대한 개요도가 예시되어 있다. 그림에서와 같이 supercapacitor의 에너지 저장은 전극부의 전기화학적 double layer에 발생하는 전하분리에 의한 것이다. 이때 저장된 에너지(W)는 가해진 전압(U)와 capacity(C)의 함수로 $W = CU^2/2$ 로 표시된다. 가해주는 전압은 전해액이 분해되지 않는 값이어야 하며 보통 3~5V의 작은 값이다. 즉, 탄소나노튜브를 이용한 경우 수 volt의 작은 전압으로 매우 높은 전하를 짧은 시간에 방출하는 것이 가능해, 기존의 압전체 stack (~100V)이나 electrostrictive acutor(>1000V)에 비해 매우 낮은 작동전압을 요한다는 잇점이 있다. 현재 통상적인 방법으로 합성한 탄소나노튜브의 capacitance는 5~80 F/g로 활성탄소에 못 미친다. 그

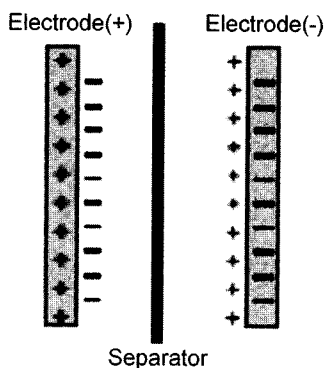


Fig. 8. Schematic illustration of electrochemical supercapacitor.

러나 탄소나노튜브는 합성공정의 변화나 후처리를 통해 다양한 구조가 가능하기 때문에, 이를 통하여 결합의 부여, 표면적의 증가, pseudocapacitance 효과를 증가시키는 물질인 전도성 폴리머인 ECP나 RuO₂ 등의 첨가로 capacitance를 크게 증가시키는 것이 가능하다. 현재까지 보고된 값 중 높은 것은 ~180 F/g에 이르고 있으며^{43,44} 방전시간도 극히 짧은 7 ms가 MWCNT에서 보고되어 있다⁴²). 그러나 비표면적 3000 m²/g 급의 활성화 탄소와 경쟁하기 위해서는 보다 더 특성을 높이는 연구가 필요하다.

6. 탄성을 이용한 기계적 에너지의 저장

탄소나노튜브를 이용한 에너지 저장 중 마지막으로 소개하고자 하는 것은 기계적 탄성에너지의 저장이다. 이 분야는 아직 본격적인 응용연구는 진행되고 있지 않으나 아이디어의 소개 차원에서 언급하고자 한다. 주지하다시피 탄소나노튜브는 매우 흥미로운 탄성현상을 가지고 있는데, molecular dynamic simulation 결과에 의하면⁴⁵ 탄소나노튜브는 극심한 비틀림에도 탄소결합이 쉽게 파괴되지 않는다고 보고되어 있다. 그림 9는 본 연구실에서 MWCNT rope의 FE-SEM 관찰을 위해 전도성 탄소테이프 위에서 접착을 위해 tweezed로 강하게 누른 우연한 부위의 형상이다. 사진에서 보듯이 나노rope가 거의 90° 각도로 꺾이었는데도 불구하고 전혀 파단의 조짐이 보이지 않고 있다. 그러나 거시적으로 90° 굽힘을 보이는 부위를 보다 고배율로 관찰해 보면 굽힘부의 튜브들이 다발에 의해 강제로 탄성적으로 구속되어 실제로는 매우 완만한 곡률을 이루고 있었다. 이는 탄소나노튜브 rope의 팔목할 만한 flexibility를 보여주는 것으로, 계산에 의하면⁴⁶ SWCNT의 경우 외력을

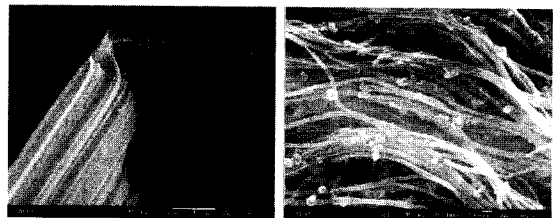


Fig. 9. FE-SEM morphology of CVD processed MWCNT rope, showing a 90° bending region which was accidentally produced by pressing it with a tweezer during sample preparation. (Scale bars: left 10 mm, right 10 nm)

가해 180°로 굽혀 kink를 형성한 경우에도 외력 제거 시 가역적 탄성으로 원상을 회복 할 수 있다고 한다. 이러한 특이한 탄성력은 기존 그래파이트나 C₆₀에서는 찾을 수 없는 나노튜브만의 특성으로 이를 이용하여 기계적 탄성에너지를 저장 할 수 있다는 것이다. 이에 대한 예로, C₆₀를 발견한 R. E. Smalley 등은 10 μm 길이의 SWCNT rope로 된 ~30 mg의 분말을 직경 7 mm의 초경 금형에 장입후 상온에서 피스톤으로 29 kbar의 고압을 가하는 흥미로운 실험을 행하였다⁴⁷⁾. 가압 중 나노튜브들은 형상이 완전히 다르게 변형되었을 것으로 계산되었으나, 압력제거후 튜브들의 형상은 원상 그대로 였으며, 특히 반복적인 가압/외력제거 후에도 피스톤의 위치가 가역적으로 복원되는 팔목할 탄성력을 보여주었다. 따라서 나노튜브의 이러한 탄성에너지 저장 특성을 이용하면 향후 마이크로 혹은 나노 규모의 초강력 스프링이나 에너지 흡수재로 응용이 가능 할 것이다.

7. 맺는 말

탄소나노튜브는 독특한 성질을 이용한 많은 응용 분야가 예상되며, 그 중 에너지 저장은 가장 가까운 장래에 응용 될 수 있는 분야로 예상되고 있다. 특히 CVD공정을 통하면 낮은 비용으로 양산의 나노튜브 제조가 가능하며, 나노분말의 난점인 고밀도 성형의 문제가 없이 분말 상태로 이용하므로 응용가능성이 매우 크다. 그러나 탄소나노튜브의 에너지저장에 관한 현재까지의 초기결과들은 실용화에 이르기 위해 아직 많은 난제들이 남아있다. 무엇보다도 수소나 리튬저장은 나노튜브의 직경 등 구조에 크게 의존하나, 현재까지의 기술로는 이를 정밀하게 tuning하는 합성기술이 확립되어 있지 않다. 또한 수소나 리튬저장에 대한 현재까지의 보고들은 큰 편차와 재현성 없는 결과를 보여주고 있는데, 이는 실험에 사용된 탄소나노튜브의 물성과 구조에 대한 제어가 제대로 이루어지지 않았으며 이러한 문제점으로 연구자마다 임의의 분말을 사용함에 크게 기인한다. 따라서 탄소나노튜브를 대용량의 에너지 저장재로 이용하기 위해서는 나노튜브의 물성을 보다 정밀하게 제어하는 기술의 개발과, 또 이에 따른 다양한 구조 튜브들의 수소 및 리튬저장 메커니즘에 대한 보다 명확한 규명이 선행되어야 할 것이다. 아울러 대량생산과 고순

도의 나노튜브 생산기술 등 합성공정도 보다 더 개선되어야 할 것으로 생각된다.

참고문헌

1. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature*, **318** (1985) 162.
2. Iijima, Sumio, *Nature* (London, United Kingdom), **354** (1991) 6348.
3. Niyogi, S., Hamon, M. A., Hu, H., Zhao, B., Bhowmik, P., Sen, R., Itkis, M. E., and Haddon, R. C., *Accounts of Chemical Research*, **35** (2002) 12.
4. Ajayan, P. M. and Zhou, O. Z., *Carbon Nanotubes*, **80** (2001) 391-425.
5. Damnjanovic, M., Milosevic, I., Vukovic, T., and Sredanovic, R., *Physical Review B*, **60** (4) (1999) 2728-2739.
6. J.-P. Salvetat-Delmotte, A. Rubio, *Carbon* **40** (2002) 1729-1734.
7. Tans SJ, Verschueren ARM, Dekker C. *Nature*, **393** (1998) 49-52.
8. Postma HWCh, Teepen T, Yao Z, Grifoni M, Dekker C., *Science* **293** (2001) 76-79.
9. Yao Z, Postma HWCh, Balents L, Dekker C., *Nature* **402** (1999) 73-76.
10. Antonov R. D., Johnson A. T., *Phys Rev Lett*, **83**(16) (1999) 3274-3276.
11. Zhou C, Jing K, Yenilmez E, Dai H., *Science*, **290** (2000) 1552-5.
12. R ueckes T, Kim K, Joselevich E, Tseng G. Y, Cheung C, Lieber C. M., *Science*, **289** (2000) 94-97.
13. Bachtold A, Hadley P, Nakanishi T, Dekker C., *Science* **294** (2001) 1317-1320.
14. Derycke V, Martel R, Appenzeller J, Avouris P. h., *Nano Lett.*, **1**(9) (2001) 453-456.
15. Che G. L, Lakshmi B. B, Martin C. R, Fisher E. R., *Langmuir* **15**(3) (1999) 750-8.
16. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, K. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science*, **273** (1996) 483.
17. C. Journet, W. K. Master, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, *Nature* **388** (1997) 756.
18. C. Liu, H. T. Cong, F. Li, P. H. Tan, H. M. Cheng, K. Lu, B. L. Zhou, *Carbon* **37** (1999) 1865.
19. H. M. Cheng, F. Li, G. Su, H. Y. Pan, L. L. He, X. Sun, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 3282.
20. J. F. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca, Ch. Laurent, J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.* **317** (2000) 83.
21. J. M. Bonard, H. Kind, T. Stockli, L. O. Nilsson,

- Solid-State Electron. **45** (6) (2001) 893.
22. Dillon, A. C., Gilbet, K. E. H., Parilla, P. A., Alleman, J. L., Hornyak, G. L., Jones, K. M., and Heben, M. J., C0 80401-3393, 2002.
 23. A. Chambers, C. Park, R. T. K. Baker, N. M. Rodriguez, J. Phys. Chem. B **122** (1998) 4253.
 24. Dillon, A. C., Gilbet, K. E. H., Parilla, P. A., Alleman, J. L., Hornyak, G. L., Jones, K. M., and Heben, M. J., C0 80401-3393, 2002.
 25. Hirscher, M., Becher, M., Haluska, M., Quintel, A., Skakalova, V., Choi, Y. M., Dettlaff-Weglikowska, U., Roth, S., Stepanek, I., Bernier, P., Leonhardt, A., and Fink, J., Journal of Alloys and Compounds, **330** (2002) 654-658.
 26. Wang, Qinyu and Johnson, J. Karl, Journal of Chemical Physics, **110** (1) (1999).
 27. F. Liu, X. Zhang, J. Cheng, J. Tu, F. Kong, W. Huang, C. Chen, Carbon **41** (2003) 2527-2532.
 28. Zuttel, A., Sudan, P., Mauron, P., Kiyobayashi, T., Emmenegger, C. and Schlapbach, L., International Journal of Hydrogen Energy, **27** (2) (2002) 203-212.
 29. Rajalakshmi, N., Dhathathreyan, K. S., Govindaraj, A., and Satishkumar, B. C., Electrochimica Acta, **45** (27) (2000) 4511-4515.
 30. Nutzenadel, C., Zuttel, A., Chartouni, D., and Schlapbach, L., Electrochemical and Solid State Letters, **2** (1) (1999) 30-32.
 31. Kibria, A. K. M. F., Mo, Y. H., Park, K. S., Nahm, K. S., and Yun, M. H., International Journal of Hydrogen Energy, **26** (8) (2001) 823-829.
 32. Dai, G. P., Liu, C., Liu, M., Wang, M. Z., and Cheng, H. M., Nano Letters, **2** (5) (2002) 503-506.
 33. Nutzenadel, C., Zuttel, A., Chartouni, D., and Schlapbach, L., Electrochemical and Solid State Letters, **2** (1) (1999) 30-32.
 34. Frackowiak, E. and Beguin, F., Carbon, **40** (10) (2002) 1775-1787.
 35. G. X. Wang, Jung-ho Ahn, Jane Yao, Matthew Lindsay, H. K. Liu, S. X. Dou, J. of Power Sources **119-121** (2003) 16-23.
 36. Saito T, Matsushige K, Tanaka K. Physica B, **323** (2002) 280-283.
 37. Gao, B, Bower, C, Lorentzen, J. D, Fleming, L, Kleinhammes, A, Tang, X. P, Mcneil, L. E, Wu, Y, and Zhou, O, Chemical Physics Letters, **327** (1-2) (2000) 69-75.
 38. Fischer, J. E., Chemical Innovation, **30** (10) (2000) 21-27.
 39. Shimoda, H., Gao, B., Tang, X. P., Kleinhammes, A., Fleming, L., Wu, Y., and Zhou, O., Physical Review Letters, **88** (1) (2002) art-015502.
 40. Kar, T., Pattanayak, J., and Scheiner, S., Journal of Physical Chemistry A, **105** (45) (2001) 10397-10403.
 41. K. H. An et al., Adv. Funct. Mater. **11**, **387** (2001).
 42. C. Niu, J. Kupperschmidt, R. Hock, in Proceedings of the 39th Power Sources Conf. (Maple Hill, NJ, 2000), 314-317.
 43. Frackowiak, E., Jurewicz, K., Delpoux, S., and Beguin, F., Journal of Power Sources, **97-8** (2001) 822-825.
 44. Jurewicz, K., Delpoux, S., Bertagna, V., Beguin, F., and Frackowiak, E., Chemical Physics Letters, **347** (1-3) (2001) 36-40.
 45. B. I. Yakobson, C. J. Brabec, and J. Bernholc, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 2511.
 46. M. R. Falvo et al., Nature (London) **389** (1997) 582.
 47. S. A. Chesnokov, V. A. Nalimova, A. G. Rinzler, R. E. Smalley and J. E. Fischer, Phys. Rev. Lett., **82** (2) (1999) 434-346.