

단일벽 탄소나노튜브를 이용한 플렉시블 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 전극의 제조와 특성

두진평 · 김장훈 · 김용렬 · 정현택[†]

대진대학교 화학공학과

(2016년 7월 27일 접수; 2016년 9월 2일 수정; 2016년 9월 29일 채택)

Fabrication and characterization of a Flexible Polyethylene terephthalate (PET) Electrode based on Single-walled carbon nanotubes (SWNTs)

Jin Feng Du · Jang Hun Kim · Yong Ryeol Kim · Hyeon Taek Jeong[†]

Department of chemical engineering, Daejin University, Pocheon-si, Korea

(Received July 27, 2016; Revised September 2, 2016; Accepted September 29, 2016)

요약: 본 연구에서는 유연성을 갖는 전극 제조를 위해 산 처리된 단일벽 탄소나노튜브 (Acid treated-SWCNTs)를 금이 코팅된 PET 기판 위에 스프레이 코팅하였다. 단일벽 탄소나노튜브가 가지는 단점을 보완하기 위하여 산 처리 공정을 이용하여 나노튜브에 작용기를 도입하여 분산성을 극대화 시켰으며 전기화학적 특성을 향상 시켰다. 스프레이 기술을 이용하여 제조된 유연성을 갖는 단일벽 탄소나노튜브 기반의 전극을 1 M의 황산 전해질에서 순환 전압 전류법, 임피던스 분광법 그리고 충·방전 시험을 통하여 전기화학적 특성을 분석 하였다. 그 결과, 응력을 가하지 않은 전극의 전기 용량값은 $67 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 로 측정 되었으며, 1000번의 충·방전 시험 후에는 전기 용량값이 $63 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ (94 % 유지)로 감소하는 결과를 보였다. 이에 반하여, 탄소나노튜브 기반의 플렉시블 전극은 500번의 굽힘 시험 (bending test)과 6000 번의 충·방전 시험 후에는 초기의 전기 용량값 ($67 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$)이 유지되는 결과를 얻었다.

Abstract : In this study, flexible acid treated single walled carbon nanotubes (A-SWCNTs) electrodes were fabricated by using gold coated PET substrate and spray coating technique. The acid-treatment method was conducted to introduce functional groups on the SWCNTs wall, which could improve dispersability of the SWCNTs and its electrochemical property. The electrochemical properties of flexible A-SWCNTs electrode were carried out by cyclic voltammetry(CV), electrochemical impedance were carried out by cyclic voltammetry(CV), electrochemical impedance spectroscopy(EIS) and galvanostatic charge/discharge (GCD) cycles. As a results, The specific capacitance value of the unbent A-SWCNTs electrode was $67 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, which decreased to $63 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ (94% retention) after 1000 GCD cycles. Interestingly, the specific capacitance of the unbent A-SWCNTs electrode with application of the 1000 GCD cycles was retained even after 500 bending to 30° with 6000 GCD cycles.

[†]Corresponding author
(E-mail: jht4321@daejin.ac.kr)

Keywords : flexible, spray coating, single-walled carbon nanotubes(SWCNTs), polyethylene terephthalate(PET), electrodes

1. 서론

스포츠분야에서 유연성을 가지면서 신체에 착용 가능한 정보 장치, 의료 분야에서 개인의 건강 진단할 수 있는 장치 그리고 통신 오락 분야에서 새로운 휴대용 전원을 포함한 차세대 전자 기기 등의 발전이 급속도로 진행됨에 따라 유연성을 가지는 전자 제품의 개발이 많은 주목을 받고 있다[1-3]. 이러한 차세대 전자기기의 구현을 위해서는 유연성을 갖는 에너지 저장 장치가 동력원으로써 필수적인 구성 요소라고 할 수 있다. 여러 가지 에너지 저장 매체 중 슈퍼커패시터(Supercapacitor)는 높은 에너지밀도를 갖고 충전 및 방전 과정이 빠르며 긴 수명을 갖고 일반적으로 친 환경적이라는 장점을 가지고 있다. 이러한 주목할 만한 특성 때문에 슈퍼커패시터는 유망한 에너지 저장 장치중 하나로 각광받고 있다[4-5]. 따라서 차세대 전자기기의 에너지원으로써 유연성을 갖는 슈퍼커패시터의 연구개발의 진행에 대한 관심이 지속적으로 증가하고 있는 추세이다[6-9]. 또한, 이러한 유연성을 갖는 에너지 저장 매체의 개발에 필요한 전극 물질로써 탄소나노튜브(CNTs)는 독특한 다공성 구조와 뛰어난 전기적 특성 그리고 높은 기계적, 열적 안정성 때문에 슈퍼커패시터(supercapacitor) 전극 물질로 응용 할 수 있는 신 소재 중에 하나로 높은 관심을 받고 있다[10]. 탄소나노튜브는 높은 유연성 및 전기 전도성과 높은 열적, 화학적 안정성을 갖고 있는 단일벽 탄소나노튜브가 전극 재료로 활용될 수 있는 큰 가능성을 갖고 있으나[11] 단일벽 탄소나노튜브의 경우 정전기적 인력에 의한 뭉침 현상으로 인해 대부분의 용매에서 낮은 분산성의 결과를 보이고 있다. 이러한 단점을 해결하기 위하여, carboxylic(-COOH)과 hydroxyl(-OH)기를 단일벽 탄소나노튜브의 표면에 도입하는 산 처리 방법을 사용하여 단일벽 탄소나노튜브의 분산성을 향상 시킬 수 있는 연구도 진행되고 있다[12-13].

미국의 한 연구그룹은 단일벽 탄소나노튜브와 polydimethylsiloxane(PDMS)를 이용하여 유연성

및 신축성을 갖는 슈퍼커패시터를 제조하여, $54 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 의 전기 용량 값과 0.5 kW kg^{-1} 의 출력 밀도 및 4.2 Wh kg^{-1} 의 에너지 밀도를 나타내었다[13]. 또한 호주의 지능형 고분자 연구소에서는 유연성 그리고 신축성을 동시에 갖는 단일벽 탄소나노튜브 전극을 스프레이 코팅 방법으로 제작하여, 응력을 가하지 않은 전극의 전기 용량값이 $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 에서 $119 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 로 보고 하였으나, 반복적인 신축성 시험의 증가에 따라서 탄소나노튜브 전극에 있는 균열로 인하여, 전극의 전기 용량값과 전기화학적 특성이 감소하는 결과를 나타내었다[14].

따라서 본 연구에서는 산처리 된 단일벽 탄소나노튜브를 금으로 코팅 된 PET 기판 위에 공업적 스케일로 적용 가능한 스프레이코팅 기술을 이용하여 유연성을 가지는 전극을 제조 하여, 전압 전류법(Cyclic Voltammetry), 임피던스(Electrochemical impedance spectroscopy), 정전류 충방전(Galvanostatic Charge/discharge) 법을 이용하여 전기 화학적 특성을 측정 하였다.

2. 실험

2.1. 재료

전극 재료로 사용된 단일벽 탄소나노튜브(SWCNTs)는 한화케미칼에서 구입하였고, N,N-디메틸포름아미드(DMF), 질산과 에탄올은 삼진순약공업(주)에서 구매하여 사용하였으며, 금으로 코팅된 polyethylene terephthalate(PET) (Delta Technology, Inc.)를 플렉시블 기판으로 사용하였다.

2.2. 산 처리 과정을 통한 단일벽 탄소나노튜브의 정제 및 분산액의 제조

산 처리 방법을 사용하여 단일벽 탄소나노튜브에 포함된 금속산화물을 제거하고 작용기를 도입하여 분산성 및 전기화학적 특성을 확인하기 위하여, 질산(5 mol l^{-1}) 40 ml 를 단일벽 탄소나노튜브 200 mg 가 들어있는 250 ml 플라스크에 넣고 이 혼합물을 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 6시간 동안 환류

시켰다. 환류과정이 끝나고 혼합물을 0.2 μm 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE-H)이 코팅된 친수성 여과지를 이용하여 여과하고 중성이 될 때까지 증류수로 세척 하였으며, 정제된 단일벽 탄소나노튜브에 남아 있는 용매를 제거하기 위해서 100 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 24 시간 동안 건조시킨 후, 5 mg의 산 처리된 단일벽 탄소나노튜브와 10 ml의 DMF를 바이알에 넣은 후 이 용액을 60분 동안 초음파 처리를 통하여 분산도가 향상된 단일벽 탄소나노튜브 분산액을 제조 하였다.

2.3. 유연성을 갖는 산 처리된 단일벽 탄소나노튜브 전극의 제조

산 처리된 단일벽 탄소나노튜브를 이용하여 금이 코팅된 PET 표면에 스프레이 코팅 방법을 이용하여 유연성을 갖는 단일벽 탄소나노튜브 기반의 전극을 제조하였으며 그 제조 방법을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 Step 1에서는 에탄올을 이용하여 PET 기판 (1 cm \times 5 cm \times 1 mm)의 불순물을 세척한 후, 50 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 30분 동안 건조시키고 실온에서 냉각시킨 후, PET 기판을 유리 슬라이드에 부착하여, hot plate위에 수평으로 고정하였다. Step 2에서는 PET기판의 온도를 75~85 $^{\circ}\text{C}$ 사이로 안정화시키고, 노즐 직경이 약 0.3 mm인 에어브러쉬를 사용하여 45 psi의 압력으로 산 처리된 단일벽 탄소나노튜브 분산액을 기판위에 0.15 ml/min의 분사 속도로 스프레이 하였으며, 이때 기판과 에어브러쉬와의 거리는 10~15 cm로 스프레이를 진행하였다. Step 3에서는 스프레이 코팅 후 전극에 잔류하는 용매를 제거 하기 위해 전극을 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 30분 동안 건조시켰다.

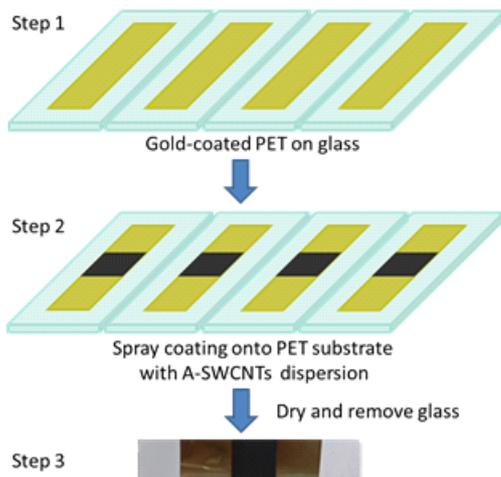


Fig. 1. Scheme for preparing of the flexible A-SWCNTs electrode.

스프레이 하였으며, 이때 기판과 에어브러쉬와의 거리는 10~15 cm로 스프레이를 진행하였다. Step 3에서는 스프레이 코팅 후 전극에 잔류하는 용매를 제거 하기 위해 전극을 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 30분 동안 건조시켰다.

2.4. 단일벽 탄소나노튜브의 표면 및 전기화학적 분석

스프레이 코팅 방법을 이용하여 PET 기판 위에 도포된 산 처리된 단일벽 탄소나노 튜브 필름의 morphology를 필립스 XL30SFEG 전자주사현미경(SEM)을 이용하여 가속 전압은 5 kV 그리고 방출 전류는 210 μA 로 측정하였다. 또한 전기화학적 특성은 ZIVE SP2워크 스테이션을 이용하여 순환전압주사법(Cyclic Voltammetry), 전기 화학 임피던스(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 및 정전류 충방전(Galvanostatic Charge/Discharge)을 포함하여 모든 전기화학적 특성 분석은 반복적인 굽힘 시험(bending test)과 3전극 시스템 하에서 수행하였다

3. 결과 및 고찰

3.1. 산 처리된 단일벽 탄소나노 튜브 전극의 반복적인 굽힘 시험 (bending test) 하에서의 전기화학적 특성 분석

Fig. 2 (a)에 순환전류 주사법을 통하여 분석된 전극의 전기 화학적 특성은 700회까지의 반복적인 굽힘 시험 후에도 그래프의 distortion이나 current의 변화 없이 측정되는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 그림 2의 (b)에서 보이는 바와 같이 700회까지의 반복적인 굽힘 시험 후에도 내부저항이 거의 차이가 없이 나타나는 전기화학 임피던스 그래프와도 부합되는 결과를 보여주었다 또한 700회까지의 반복적인 굽힘시험 후에도 전압 강하(IR drop) 없이 대칭적인 그래프의 형상을 보였으며 충방전 시간도 거의 차이가 나타나지 않는 것으로 확인되었다. 이러한 결과를 종합적으로 살펴볼 때, 산 처리된 단일벽 탄소나노 튜브 전극은 반복적인 굽힘 시험 (bending test) 후에도 전극의 전기화학적 특성을 유지하고 있는 것으로 확인할 수 있었다.

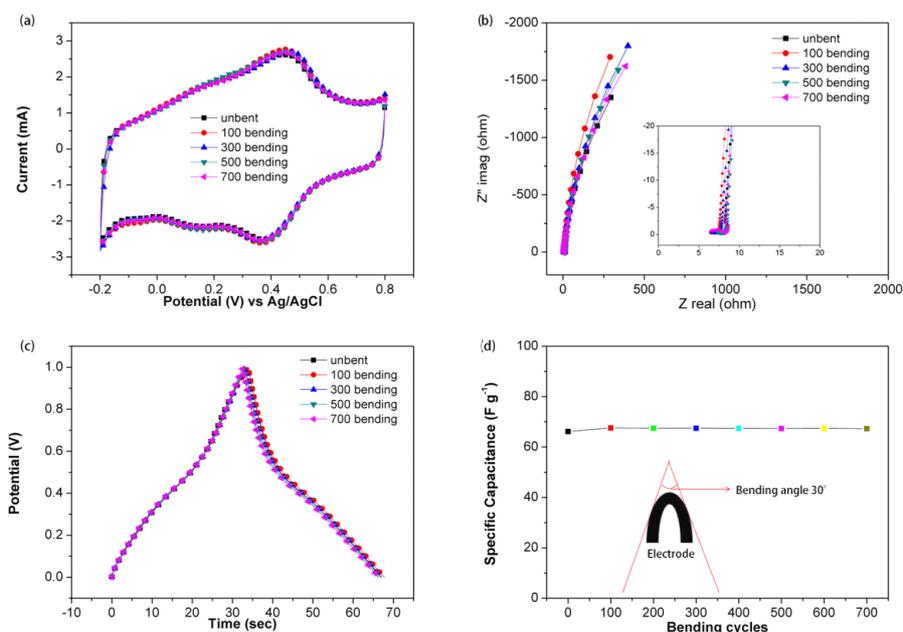


Fig. 2. Electrochemical properties of the flexible A-SWCNTs electrodes as a function of bending cycle. (a) CV with scan rate of 100 mV s^{-1} (b) Nyquist plot with frequency range of $0.01 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$, (c) GCD curves at 1 A g^{-1} and (d) Specific capacitance value as a function of bending cycle.

또한 반복적인 굽힘 시험(bending test) 후에 전극 표면의 변화 유무의 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 700회의 반복적인 굽힘 시험(bending test) 후에 그림 3의 (a)와 (b)에서 보듯이 전극 표면에 균열(crack)이 발생한 것을 확인할 수 있었다. 그

러나 이러한 균열이 발생했음에도 불구하고 산 처리된 단일벽 탄소나노튜브 전극은 67 F g^{-1} 의 전기 용량 값을 유지하는 그림 2의 (d)에 나타난 결과와도 동일하였다.

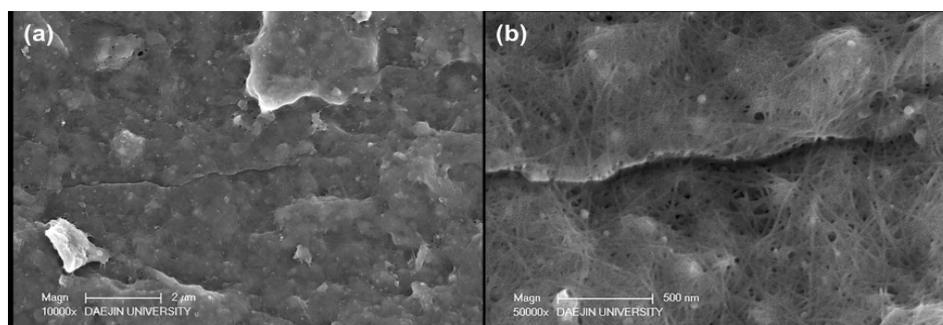


Fig. 3. SEM images of the A-SWCNTs electrodes after 700 bending times (bending to 30°) (a) with magnitude of 10000x and (b) with magnitude of 50000x.

3.2. 정전류 충방전법(Galvanostatic Charge/Discharge)을 이용한 전극의 안정성 시험

Fig. 4에서는 정전류 충방전법(Galvanostatic Charge/discharge)을 통하여 산 처리된 단일벽 탄소 나노튜브 전극의 안정성을 나타내었다. 그림 4에서 전극의 초기 전기 용량 값은 67 F g^{-1} 임을 알 수 있었으며, 이때의 전기적 용량 값은 500번의 굽힘 시험과 6000번의 충방전 시험 후에도 일정하게 유지되는 결과를 나타내었으며, 이것은 산처리된 단일벽 탄소나노튜브 전극의 강한 내구성과 유연성 보여주고 있으며 또한 이러한 전극을 이용하여 유연성을 갖는 에너지 저장 매체로서 슈퍼커패시터의 응용이 가능하다는 점을 나타내고 있다.

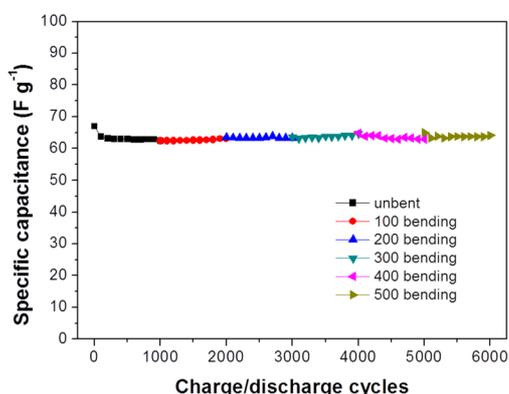


Fig. 4. Stability of the A-SWCNTs electrodes as a function of bending (0 ~ 500) and GCD (6000th) cycles.

4. 결론

- 본 연구에서는 산업적으로 적용이 가능한 스프레이 코팅 방법을 이용하여 산 처리된 단일벽 탄소나노튜브 전극을 제조하였으며, 순환전압 주사법, 전기 화학 임피던스 및 정전류 충방전법의 여러 가지 전기화학적 기법을 통하여 전극의 유연성과 내구성을 확인한 결과 전극의 초기 용량 값은 67 F g^{-1} 이었으며, 이 값은 500번의 굽힘 시험과 6000번의 충방전 시험 후에도 감소되지 않고 유지되는 결과를 확인할 수 있었다.

- 산 처리된 단일벽 탄소나노 튜브 전극의 반복적인 굽힘 시험후에 전기화학 임피던스와 전극의 면 저항 측정 결과 전극의 초기 용량 값을 유지함을 알 수 있었으며, 높은 유연성과 내구성 그리고 전기화학적 안정성을 갖는 탄소나노튜브 기반의 전극이 미래에 개발 가능한 웨어러블 기기나 유연성을 갖는 소자 및 전자기기에 응용이 가능한 에너지 저장 매체로의 가능성이 있음을 확인할 수 있었다.

References

- Y, B, Wang C, Ding X, and G. G. Wallace, Electrochemically synthesized stretchable polypyrrole/fabric electrodes for supercapacitor. *Electrochimica Acta.*, **113**, 17 (2013).
- F. Carpi and D. De Rossi, Electroactive polymer-based devices for e-textiles in biomedicine. *Information Technology in Biomedicine, IEEE Transactions.* **9**(3), 295 (2005).
- S. Coyle, Y. Wu, K. T. Lau, D. De Rossi, G. Wallace, and D. Diamond, Smart nanotextiles: a review of materials and applications. *Mrs Bulletin*, **32**(05), 434 (2007).
- B. S. Shim, W. Chen, C. Doty, C. Xu, and NA. Kotov, Smart electronic yarns and wearable fabrics for human biomonitoring made by carbon nanotube coating with polyelectrolytes. *Nano letters.* **8**(12), 4151 (2008)
- H. Gwon, H. S. Kim, K. U Lee, D. H Seo, Y. C Park, and Y. S Lee, Flexible energy storage devices based on graphene paper *Energy & Environmental Science.* **4**(4), 1277 (2011).
- H. Sun, P. She, K. Xu, Y. Shang, S. Yin, and Z. Liu, A self-standing nanocomposite foam of polyaniline-reduced graphene oxide for flexible super-capacitors. *Synthetic Metals.* **209**, 68 (2015).

7. Y. J. Kang, H. Chung, M. S. Kim, and W. Kim, Enhancement of CNT/PET film adhesion by nano-scale modification for flexible all-solid-state supercapacitors. *Applied Surface Science*. **355**, 160 (2015)
8. T. Bordjiba, M. Mohamedi and L. H. Dao, New Class of Carbon-Nanotube Aerogel Electrodes for Electrochemical Power Sources. *Advanced Materials*. **20**(4), 815 (2008).
9. L. L. Zhang, and X. S. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Chemical Society Reviews*, **38**(9), 2520 (2009).
10. D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu and Y. Kakudate, Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as supercapacitor electrodes. *Nat Mater*. **5**(12), 987 (2006).
11. X. Lu, M. Yu, G. Wang, Y. Tong, and Y. Li. Flexible solid-state supercapacitors: design, fabrication and applications, *Energy & Environmental Science*, **7**(7), 2160 (2014).
12. H. Zhang, G. Cao, Z. Wang, Y. Yang, Z. Shi, and Z. Gu, Growth of manganese oxide nanoflowers on vertically-aligned carbon nanotube arrays for high-rate electrochemical capacitive energy storage, *Nano letters*. **8**(9), 2664 (2008).
13. C. M. Yu, C. J. Rong, B. Wei and H. Jiang, Stretchable Supercapacitors Based on Buckled Single-Walled Carbon-Nanotube Macrofilms. *Advanced Materials*. **21**(47), 4793 (2009).
14. H. T. Jeong, B. C. Kim, M. J. Higgins and G.G. Wallace, Highly stretchable reduced graphene oxide (rGO)/single-walled carbon nanotubes (SWNTs) electrodes for energy storage devices. *Electrochimica Acta*. **163**(0), 149 (2015).