Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 7, No. 1, 2004, 38-43

전기용량적 탈이온 공정을 위한 다공성 탄소에어로젤-실리카젤 복합전극

양천모† · 최운혁* · 조병원 · 한학수* · 윤경석** · 조원일

한국과학기술연구원 나노환경연구센터
*연세대학교 화학공학과, **경원엔터프라이즈(주)

(2003년 12월 4일 접수 : 2004년 2월 9일 채택)

Porous Carbon Aerogel-Silica Gel Composite Electrodes for Capacitive Deionization Process

Chun-Mo Yang†, Woon-Hyuk Choi*, Byung Won Cho, Hak-Soo Han*, Kyung Suk Yun**, and Won Il Cho

Eco-Nano Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea
**Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea*
***Kyung Won Enterprise Corporation, Korea*

(Received December 4, 2003 : Accepted February 9, 2004)

초 록

전기화학적으로 이온을 흡착시켜 제거시키는 capacitive deionization(CDI) 공정용 전극으로 탄소에어로젤에 실리카젤이 첨가된 다공성 탄소에어로젤 복합전극을 사용하여 1,000 ppm NaCl 수용액에서 10회와 100회 동안 사이클을 변화시켜 탈염과 재생 특성에 대한 충전과 방전 시 시간에 따른 전류변화, 사이클에 대한 전하량 변화, 그리고 충-방전 효율을 조사하였다. Paste rolling법으로 제조된 탄소에어로젤 복합전극은 CDI 반응진행에 대한 전극 활물질의 탈락이 없이 전극의 성형성이 크게 향상되었고, 전극시트 제조시간을 50% 이상 단축시킬 수 있었다. 10분동안 충전과 방전으로 10회 사이클까지의 전하량 결과를 살펴보면, 50wt.%의 실리카젤이 첨가된 C 복합전극의 평균 충전 전하량이 실리카젤이 첨가되지 않은 A 전극에 비해 3% 증가하였으며, 평균 방전 전하량은 7% 증가하였다. 5분동안 충전과 방전으로 100회 사이클까지 평균 충전 전하량을 보면 25wt.%와 50wt.%의 실리카젤이 첨가된 B 복합전극과 C 복합전극은 A 전극에 비해 각각 6%, 14% 증가하였으며, 또한 평균 방전 전하량도 각각 9%, 21% 증가하여 복합전극의 전하량 특성이 매우 우수하였다. 100회 사이클까지의 충-방전 효율은 사이클이 진행되면서 70% 이상으로 안정하게 유지하였고, 100회 사이클에서는 B 복합전극이 72.3%, C 복합전극이 74.0%로 A 전극(63.1%)보다 10%이상 우수한 충-방전 효율을 나타내었다.

Abstract : Porous carbon aerogel-silica gel composite materials were used as the electrodes of capacitive deionization (CDI) process, which were prepared by a paste rolling method. The electrochemical parameters such as current values, coulombs as a function of cycle, and CDI efficiencies were investigated for 10th and 100th cycles in 1,000 ppm NaCl solution. Carbon aerogel-silica gel composite electrodes showed good wet-ability and higher mechanical strengths even under the NaCl solutions as well. In our experimented runs, the electrodes exhibited good cycle-ability without destroy of active material during cycles. All of the composite electrodes also are showed good cycle-ability without destroy of active material during cycle and decreased manufacturing times by 50%. Conclusively, the adding of silica gel powder to carbon aerogel leads to the effective performance of CDI process due to effective utilization of active materials by increasing the wet-ability and mechanical hardness.

Key words : Carbon aerogel, Silica gel, Composite electrodes, Capacitive deionization

1. 서 론

아프리카와 중동 등지에서 이미 약 3억 명이 심각한 물 부족을 겪고 있으며 2050년이 되면 전 세계 인구의 3분의 2가 물 부족 사태에 직면 할 것으로 예측하고 있다. 물의 수요는 지속적으로 증가하고 있는데 반하여, 물의 공급은 대부분 강수량에 의존하고 있고, 환경문제로 인한 수질악화는 심화되고 있어 사용 가능한 물의 양은 급격히 감소하고 있다. 이로 인해 전 세계에서 약 12억 명이 깨끗한 물을 마시지 못하고 있으며 5백만~1천만 명이 매년 수인성 전염병으로 목숨을 잃고 있다.

우리나라의 경우도 물 기근 국가군으로 분류되며, 지역적으로 물 부족으로 인한 문제를 경험하고 있다. 대도시를 제외한 여러

†E-mail: ycm@kist.re.kr

지역에서 물과 관련된 어려움을 해마다 겪고 있다. 강수량의 지역적, 계절적 편중 현상과 최근 발생하는 기상 이변으로 수자원 공급을 예측하기 힘든 상황이 자주 발생하고 있으며, 일부 섬 지방의 물 부족은 매년 발생하는 등 심각한 수준에 달해있다고 할 수 있다. 세계적으로 해수 담수화는 1960년대부터 인구의 증가, 생활수준의 향상, 기상이변 등으로 인하여 물 부족 지역이 확대됨으로서 해수 담수화에 대한 수요가 증대되어 설치의 예도 급증하고 있다. 지구상의 물의 총량은 약 13.8억 km^3으로 추정되며, 이 중에서 97.5%가 염수로서 손쉽게 구할 수 있는 해수를 담수화하여 물 부족에 대처할 필요가 있다.

이에 수자원의 안정적 확보를 위하여 수세기 동안 과학들은 바닷물로부터 염분을 제거하는 담수화, 즉 탈염 과정(desalting)을 연구해 오고 있다.[1,2] 이와 같은 물 부족 현상을 해결하는 여러 가지 방안이 연구되어 왔고, 그중에서 바닷물을 이용하여 이를 극복하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 바닷물을 이용하려는 생각은 오래전부터 연구되어 왔으며, 중동지역을 중심으로 물 부족 현상의 해결을 위해서 사용되고 있다. 지역의 특성과 상황에 따라 다양한 방법이 연구되고 있으며, 증발법과 역삼투압법, 그리고 전기투석법에 의해 바닷물을 처리하는 연구가 진행되고 있다.[3-5] 하지만 기존에 사용되고 있는 이들 방법들은 여러 가지 개선해야 할 단점들을 가지고 있다.

담수화 방법으로 가장 오래되고 많이 사용되고 있는 증발법의 경우, 원리 및 장치가 단순하고 고순도의 담수를 얻을 수 있는 장점이 있으나 다른 방법들에 비해 월등히 많은 에너지 비용을 필요로 하며, 전기투석법의 경우, 값비싼 이온 교환막과 높은 농도에서는 높은 전압을 사용해야하는 단점 때문에 주로 저농도 처리용으로 사용되고 있다. 또한 역삼투압법은 고압 펌프를 사용해야하며, 사용되는 막을 관리하는데 어려움이 있다.[6-9] 이러한 단점을 해결하기 위한 방법의 하나로서 알려진 전기화학적으로 이온을 전극표면에 흡착시켜 제거시키는 capacitive deionization(CDI) 공정이 연구되고 있다.[10,11]

CDI 전극용 활물질로 가장 많이 연구되고 있는 탄소에어로젤은 높은 비표면적(400~1100 m^3/g)과 낮은 전기저항(400 mΩ/㎝) 그리고 나노(nano) 크기의 다공성구조를 갖고 있다. 또한 기공들이 서로 연결되어 있고 기공 크기와 밀도의 조절이 가능하며, 우수한 전기전도성을 가지므로 이상적인 CDI 전극용 물질로 알려져 있다. 생산비용이 저렴하고, 제조공정이 간단하며, 축전 용량이 매우 우수하다. 또한 뛰어난 저온 수행능력, 낮은 자가 방전 등의 특성으로 인하여 전기 자동차의 축전지용 활물질로 활용하기 위한 연구[12] 등 많은 분야에서 검토되고 있다. CDI용 공정에서 탄소에어로젤 전극은 이온뿐만 아니라 중금속, 콜로이드 등도 동시에 제거가 가능하다고 알려져 있다.[13,14]

본 연구에서는 제조된 탄소에어로젤에 기계적 특성과 젖음성 향상을 위해 다공성 물질인 실리카젤(silica gel)이 일정 비율로 첨가된 탄소에어로젤-실리카젤 복합전극을 paste rolling 법으로 제조하였고, CDI 공정에 응용하였으며, 1,000 ppm NaCl 수용액에서 각각 10회와 100회 사이클 동안 탈이온과 재생 특성과 관련된 충전과 방전 시 시간에 대한 전류변화, 사이클에 따른 전하량 변화, 방전 비전하량 그리고 충-방전 효율을 조사하였다.

2. 실 험

촉매분야에서 활용되고 있는 다공성 지지체(support)인 실리카젤을 탄소에어로젤에 다양한 비율로 첨가하여 탄소 전극의 제조공정을 간단히 하고, 친수성과 기계적 강도 및 CDI 효율을 증가시킬 목적으로 paste rolling법을 이용해 새롭게 CDI용 다공성 탄소에어로젤-실리카젤 복합전극을 제조하였다.[15]

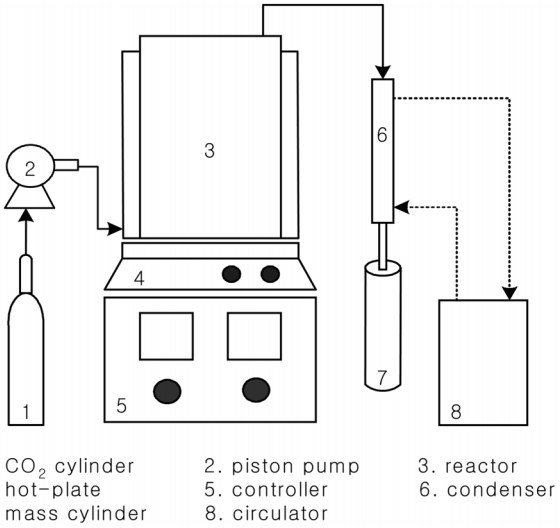


Fig. 1. Schematic diagrams of synthesis for carbon aerogel.

CDI용 전극의 활물질로는 Fig. 1의 장치에서 제조된 950 m^2/g의 비표면적과 3.71 cc/g의 기공부피 그리고 15.19 nm의 기공지름을 가진 탄소에어로젤을 사용하였으며, 다공성 구조를 가진 지지체로 실리카젤(CAS 7631-86-9, 0.040~0.063 mm, 230-400 mesh, Lancaster Co.,)을 사용하여 총량을 2 g으로 고정하였다. Table 1은 본 연구에서 사용된 CDI용 탄소에어로젤-실리카젤 복합전극의 조성을 나타낸 표이다.

제조된 동일한 두 장의 복합전극 사이에 단락을 방지하고, 동일한 간격을 유지시키기 위한 분리막으로 부직포(fabric bonded-60 μm)를 사용하여 복합전극 사이의 거리를 240 μm로 일정하게 유지하였다. 아크릴 지지대를 사용하여 윗부분과 아랫부분을 고정한 후 조립하여 CDI용 단위 셀을 제작하였다.

CDI 특성실험은 Maccor(series 4000) 전지용 충방전기를 이용하였으며, 각 단위 셀에 대한 충-방전 실험을 실시하였다. 1,000 ppm NaCl 수용액에서 탈이온을 위한 충전은 0.9 V에서 5분 또는 10분을, 재생을 위한 방전은 -0.001 V에서 5분 또는 10분동안 실시하였으며, 휴지(rest)시간을 1분으로 하였다. Fig. 2에 CDI 공정에서 충전과 방전에 대한 개념을 시간에 대한 전압 변화와 전류 변화로 간략히 나타내었다.

Table 1. The compositions of porous carbon aerogel-silica gel composite electrodes for CDI process.

Type	Compositions of porous carbon aerogel-silica gel composite electrodes
A	100 wt.% carbon aerogel + 0 wt.% silica gel
B	75 wt.% carbon aerogel + 25 wt.% silica gel
C	50 wt.% carbon aerogel + 50 wt.% silica gel
D	25 wt.% carbon aerogel + 75 wt.% silica gel

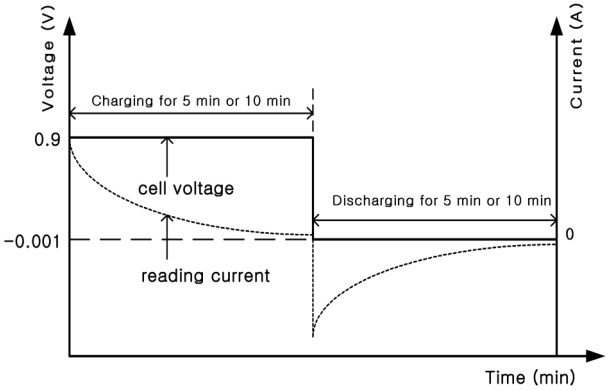
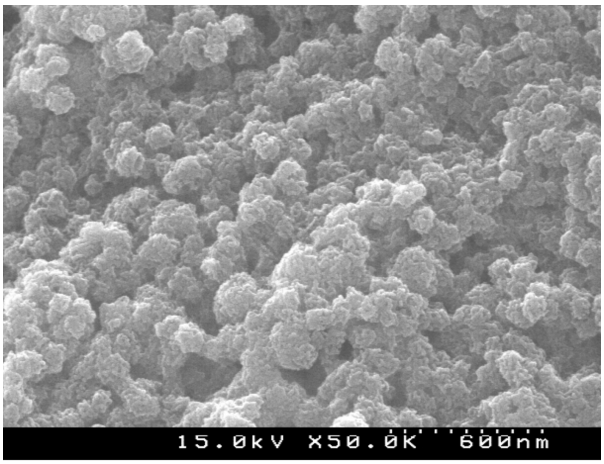
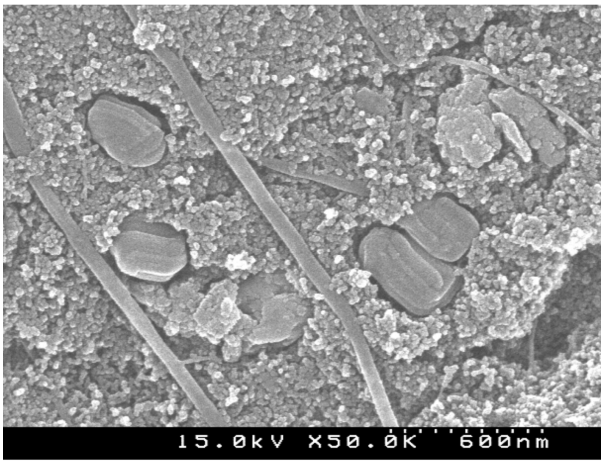


Fig. 2. Voltage profiles of charge-discharge for CDI process.



(a)



(b)

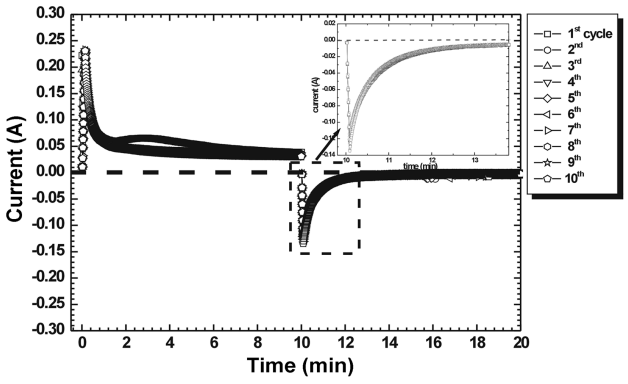
Fig. 3. SEM images of C type composite electrode (a) before CDI rxn, (b) after CDI rxn.

3. 결과 및 고찰

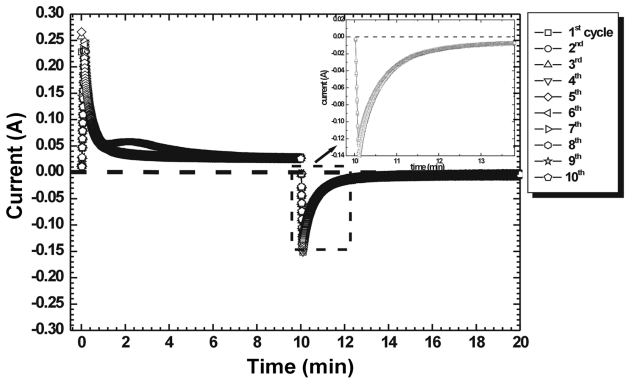
3.1. 다공성 탄소에어로젤-실리카젤 복합전극의 전기화학적 특성

Fig. 3은 주사전자현미경으로 관찰한 C 복합전극의 미세구조를 나타낸 사진이다. Fig. 3(a)는 CDI 반응전의 C 복합전극의 미세구조를 관찰한 것으로 탄소에어로젤과 실리카젤 그리고 결합제의 고른 분포를 확인할 수 있었다. Fig. 3(b)는 CDI 반응 후의 미세구조를 나타낸 것으로 Na^+ 이온과 Cl^- 이온의 흡착과 탈착으로 인해 120 nm의 입자들이 서로 응집되어 입자크기가 커진 것을 확인할 수 있었다. 이는 반응 후의 입자들의 젖음성 향상으로 인해 탄소에어로젤과 실리카젤 입자들이 응집되는 것으로 사료된다.

Fig. 4는 실리카젤이 첨가되지 않은 전극과 실리카젤이 50wt.% 첨가된 탄소에어로젤 복합전극을 이용하여 시간에 따른 전류변화를 10회 사이클 변화에 따라 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 모든 전극에서 충전 후 2분까지는 빠른 속도로 Na^+ 이온과 Cl^- 이온이 흡착되어 전류값이 감소하는 것을 확인하였고, 이후 다소 완만한 속도로 흡착되어 4분 경과시 전



(a)



(b)

Fig. 4. 10th cyclic charge-discharge current profiles of carbon aerogel composite electrodes with (a) raw carbon aerogel electrode, (b) D compositions as a function of time.

Table 2. Comparisons of coulombs with different kinds carbon aerogel-silica gel composite electrodes by 10th cycles.

	Type A	Type B	Type C	Type D
Average charged-coulombs[A · min.]	0.354	0.374	0.364	0.322
Average discharged-coulombs[A · min.]	0.136	0.140	0.146	0.102
Average discharged specific-coulombs [(A · min.)/g]	0.680	0.824	0.973	0.785

류값의 변화가 거의 없어 이온들의 흡착이 완료되는 것을 알 수 있었다. 또한 10분간의 충전과 방전으로 10회 사이클까지 이온들의 흡착량이나 흡착속도 또는 탈착량이나 탈착속도에 변화 없이 시간에 따른 일정한 전류변화로 안정하게 나타났다. C 복합전극은 방전시 이온의 탈착에 소요되는 시간이 2분으로 짧고, 흡착이나 탈착에 관여하는 이온들의 양이 많기 때문에 전류 값의 크기도 커서 CDI용 전극으로 우수하였다.

Fig. 5는 탄소에어로젤-실리카젤 복합전극에서 10분 충전과 방전시 10회 사이클에 따른 충-방전 전하량을 시간에 따른 전류값 변화를 이용하여 나타냈다. 1회에서 10회까지의 평균 충전 전하량의 경우(Fig. 5(a)), 100 wt.% 탄소에어로젤의 조성을 가진 A 전극의 경우, 0.354 [A·min.]이며, 25 wt.%의 실리카젤을 첨가한 B 복합전극에서 0.374 [A·min.]로 6% 증가하였고, 50 wt.%의 실리카젤을 첨가한 C 복합전극이 0.364 [A·min.]로 3% 증가하는 결과를 나타내었다. 하지만 D 복합전극의 경우, 9% 감소한 0.322 [A·min.]을 나타내어 평균 충전 전하량에서 최적 실리카젤 첨가량이 존재하였다. 이는 탄소에어로젤의 상대적인 양이 감소하여 전기전도도 감소시키기 때문이라고 판단된다.

평균 방전 전하량의 경우도 100 wt.% 탄소에어로젤의 조성을 가진 A 전극의 평균 방전 전하량이 0.136 [A·min.]으로, B 복합전극에서는 3% 증가하였으며, C 복합전극은 0.146 [A·min.]으로 7% 증가하는 결과를 나타내었다. 하지만 탄소에어로젤의 양이 25 wt.%인 D 복합전극은 0.102 [A·min.]으로 37% 감소하였다. 따라서 탄소에어로젤 복합전극 중에서도 50 wt.%의 실리카젤을 첨가한 C 복합전극의 CDI 특성이 가장 우수하였으며, 탄소에어로젤의 양을 50% 이상 크게 줄일 수 있었다. 활물질의 무게당 방전 전하량인 평균 방전 비전하량의 경우도 C 복합전극에서 0.973 [(A·min.)/g]으로 가장 우수한 결과를 나타내었다. 또한 충전 대비 방전 전하량 효율도 40.1%로 우수하였다. Table 2에서 탄소에어로젤-실리카젤 복합전극에 따른 각각의 전하량 특성을 비교하였다.

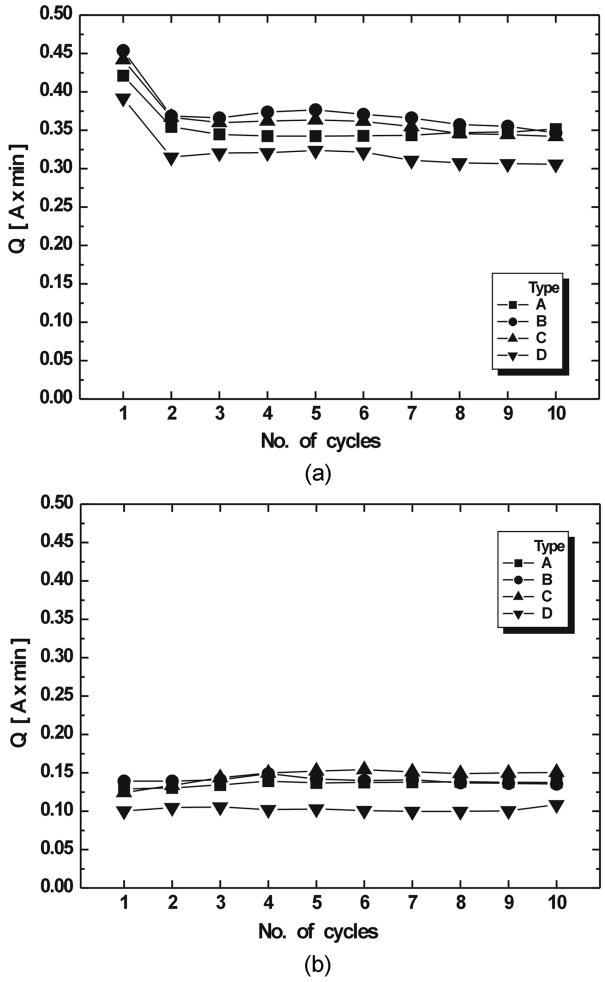


Fig. 5. The coulombic comparisons of carbon aerogel-silica gel composite electrodes as a function of cycles (a) charge, (b) discharge.

3.2. 다공성 탄소에어로젤-실리카젤 복합전극의 사이클 특성

Fig. 6은 실리카젤이 첨가되지 않은 A 전극과 우수한 전하량

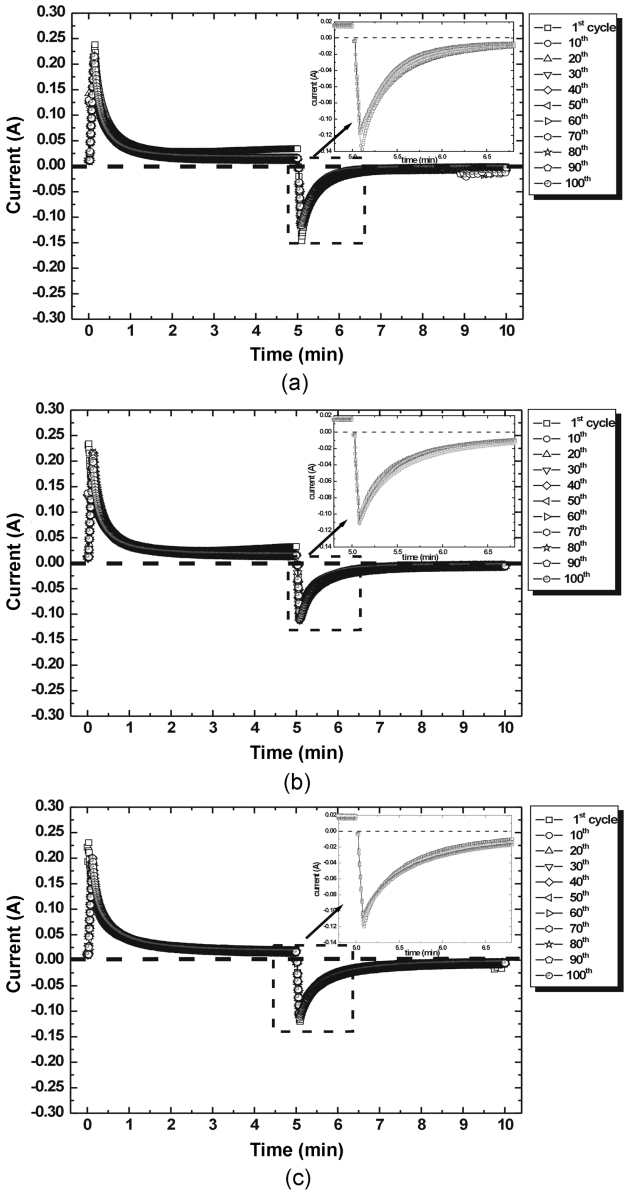


Fig. 6. 100th cyclic charge-discharge current profiles of carbon aerogel composite electrodes with (a) A, (b) B, (c) C compositions as a function of time.

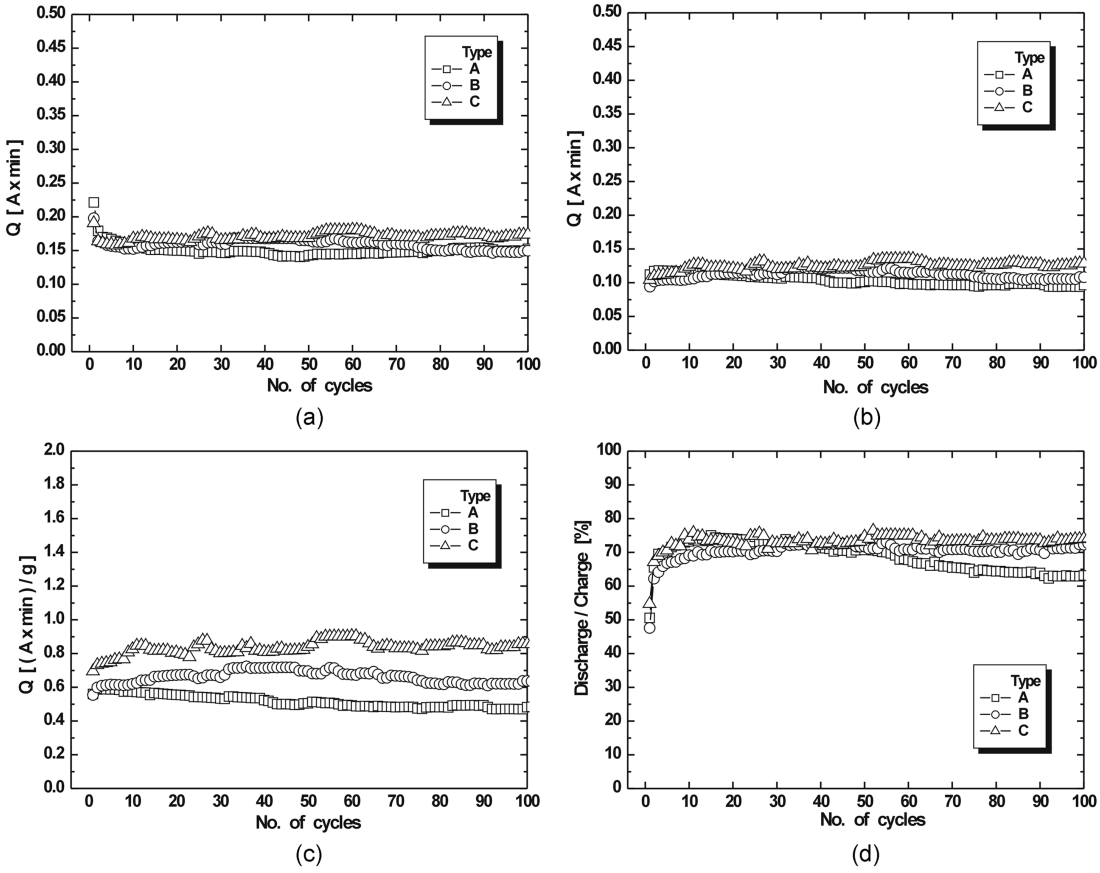


Fig. 7. The electrochemical profiles of carbon aerogel-silica gel composite electrodes with A, B and C as a function of cycles (a) charge coulombs, (b) discharge coulombs, (c) discharged specific coulombs, (d) coulombic-efficiencies.

특성을 나타낸 B와 C의 조성을 가진 탄소에어로젤 복합전극을 5분 동안 충-방전하여 100회동안 시간에 대한 전류변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 모든 전극에서 100회 사이클까지 충전속도와 방전속도가 거의 동일하게 유지하였으며, 복합전극의 경우(Fig. 6(b), 6(c)), 방전속도가 A 전극에 비해 다소 느림을 확인하였다. 이는 실리카젤에 의해 젖음성이 향상되어 전극표면에서 다소 떨어진 전극 내부에 흡착된 이온들의 탈착을 위한 시간이 증가하였기 때문이라고 판단된다.

Fig. 7은 Fig. 6의 결과를 이용하여 탄소에어로젤-실리카젤 복합전극의 (a) 충전 전하량, (b) 방전 전하량, (c) 방전 비전하량, (d) 충-방전 효율을 비교한 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 100회 사이클까지 평균 충-방전 전하량을 보면, A 전극의 평균 충전 전하량이 0.149 [A·min.]이며 B 복합전극은 6% 증가한 0.158 [A·min.], C 복합전극은 14% 증가한 0.169 [A·min.]을 나타내었다.

A 전극의 경우, 평균 방전 전하량은 0.102 [A·min.]로 B 복합전극에서는 9% 증가된 0.111 [A·min.]이며, C 복합전극의 경우는 0.124 [A·min.]로 21% 증가하는 결과를 나타내었다. 이는 초기에는 A 전극의 방전 전하량이 우수하였으나 사이클이 진행될수록 B와 C 복합전극의 젖음성이 향상되어 전극 내부에서 흡착된 이온들의 탈착으로 높은 방전 전하량을 보인 것으로 사료된다. Fig. 7(c)는 탄소에어로젤의 양을 고려한 방전 비전하량으로, 100회까지 사이클이 진행될수록 A 전극의 평균 방전 비전하량인 0.510 [(A·min.)/g]에 비해 B와 C 복합전극은 각각 0.653 [(A·min.)/g]와 0.827 [(A·min.)/g]로 28%와 62%가 향상되어 매우 우수하였다. 또한 100 사이클에서는 각각 A 전극의 경우 0.482 [(A·min.)/g]로 0.637 [(A·min.)/g](B 복합전극)과 0.856 [(A·min.)/g](C 복합전극)를 나타낸 복합전극에서 매우 우수함을 확인하였다. 이는 실리카젤이 첨가되지 않은 A 전극에서는 실제 CDI 반응에 참여하는 활물질의 양이 감소하고, 복합전극의 경우, 젖음성이 사이클이 진행될수록 계속적으로 향상되어 실제 반응에 관여하는 전극 내부의 탄소에어로젤 양이 많아져 이온들의 흡착과 탈착을 위한 표면적을 제공하기 때문이라고 판단된다.

Fig. 7(d)의 충-방전 효율도 100회 사이클까지 실리카젤을 첨가함으로써 안정하게 평균 73%를 유지하였으며, 실리카젤을 넣지 않은 A 전극은 충-방전 효율이 계속적으로 감소하여 복합전극과 비교하여 약 3% 낮은 결과가 나타났다. 100회 사이클에서는 B 복합전극이 72.3%, C 복합전극이 74.0%로 A 전극(63.1%)보다 10%이상 우수한 충-방전 효율을 나타내었다. 이는 그림에서도 알 수 있듯이 100회 이상 사이클이 더 진행될수록 그 차이도 심해질 것이라 예상되어 탄소에어로젤 복합전극의 CDI 사이클 특성이 매우 우수하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 CDI용 전극으로 탄소에어로젤에 실리카젤이 첨가된 다공성 탄소에어로젤-실리카젤 복합전극을 paste rolling

법으로 제조하여 1,000 ppm NaCl 수용액에서 각각 10회와 100회 동안 사이클을 변화시켜 탈이온과 재생 특성과 관련된 충전과 방전 시 시간에 대한 전류변화, 사이클에 따른 전하량 변화, 방전 비전하량 그리고 충-방전 효율을 조사하였다.

탄소에어로젤에 실리카젤이 첨가된 복합전극은 사용되는 활물질 양의 경제성, 그리고 NaCl 수용액상에서 전극과의 젖음성, 기계적 강도, 내구성, 전극 제조 시 성형성 등을 고려하였을 때 매우 우수한 결과를 나타내었다. 또한 전극시트 제조시간을 50% 이상 단축시킬 수 있었다. 10회 사이클까지의 경우, C 복합전극이 평균 충전 전하량이 0.364 [A·min.]로 A (0.354 [A·min.]) 전극에 비해 3% 증가하였으며, 평균 방전 전하량은 0.146 [A·min.]으로 7% 증가하였다.

100회 사이클까지의 평균 충전 전하량을 보면 B 복합전극은 0.158 [A·min.], C 복합전극은 0.169 [A·min.]로 A 전극 (0.179 [A·min.])에 비해 각각 6%, 14% 증가하였으며, 또한 평균 방전 전하량도 각각 9%, 21% 증가하여 복합전극의 전하량 및 사이클 특성이 매우 우수하였다. 또한 72% 이상 우수한 충-방전 효율을 나타내었다.

Acknowledgement

This work was supported by Korea Research Council Fundamental Science & Technology (KRCFST).

참고문헌

1. Spiegler KS, EI-Sayed YM, *Desalination*, **134**, 109-128(2001).
2. Perez RV, Rodriguez ML, Mengual JAI, *Desalination*, **137**, 199-206(2001).
3. J. A. Trainham and J. Newman, *J. Electrochem. Soc*., **124**, 1528 (1977).
4. W. J. Blaedel and J. C. Wang, *Anal. Chem*. **51**, 799 (1979).
5. M. Matlosz, and J. Newman, *J. Electrochem. Soc*., **133**, 1850 (1986).
6. Joseph C. Farmer and David V. Fix, *J. Electrochem. Soc*., **143**, 159 (1996).
7. Andrew Porteous, *Desalination Technology*, Applied Science Publishers, London, (1983).
8. K. S. Spiegler, Y. M. El-Sayed, *Desalination*, **134**, 109 (2001).
9. R. V. Perez, M. L. Rodriguez, J. Mengual, *Desalination*, **137**, 199 (2001). Composites as Electrodes, *J. Power Sources*, **32**, 165-174 (1990).
10. R. W. Pekala, J. C. Farmer, C. T. Alviso, T. D. Tran, S. T. Mayer, J. M. Miller, B. Dunn, *J. Non-Cryst. Solids*, **225**, 74-80(1998).
11. J. Fricke and T. Tillotson, *Thin Solid Films*, **297**, 212-223(1997).
12. Lawrence W. Hrubesh, *J. Non-Cryst. Solids*, **225**, 335-342(1998).
13. Andelman, M. D., "Flow-Though Capacitor", U.S. Patent No. 5,415,768 (1995).
14. Farmer, J., "Method and Apparatus for Capacitive Deionization, Electrochemical Purification, and Regeration of Electrodes", U.S. Patent No. 5,425,858 (1995).
15. Chun-Mo Yang, Hyun-Joong Kim, Won Il Cho, Byung Won Cho, Kyung-Suk Yun, and Byung-O Rim, Farmer, J., *J. of the Korean Electrochemical Society*, **4**(3), 98-103(2001).