

수퍼커패시터용 망간옥사이드 전극의 전기화학적 특성

김한주, 박수영, 신달우*, 김용철*, 김성호*, 박수길
충북대학교 공업화학과, 삼화전기(주) 기술연구소

Electrochemical Properties of Manganese Oxide Electrode for Supercapacitor

Han-Joo Kim, Soo-Young Park, Dal-Woo Shin*, Yong-Chul Kim*, Seong-Ho Kim*, Soo-Gil Park
*Dept. of Ind. Chem. Eng. Chungbuk National University, *Samhwa Electric Co. LTD. R&D center

Abstract - Amorphous $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in 1M KOH aqueous electrolyte proves to be an excellent electrode for a faradic electrochemical capacitor cycled between -0.5 and +1.0 versus Ag/AgCl. The effect of thermal treatment on the crystallinity, particle structure, and corresponding electrochemical properties of the resulting xerogel remained amorphous as $\text{Mn}(\text{OH})_2$ up to 160°C. With an increase in the temperature above 200°C, both the surface area and pore volume decreased sharply, because the amorphous $\text{Mn}(\text{OH})_2$ decomposed to form MnO that was subsequently oxidized to form crystalline Mn_3O_4 . In addition, the changes in the crystallinity, and particle structure all had significant but coupled effects on the electrochemical properties of the xerogels. A maximum capacitance of 160.6F/g was obtained for an electrode prepared with the MnOx Xerogel calcined at 150°C, which was consistent with the maxima exhibited in both the surface area and pore volume. This capacitance was attributed solely to a surface redox mechanism

1. 서 론

전기화학 커패시터는 높은 파워밀도를 가지고 있고, 뛰어난 가역성을 나타내며, 매우 긴 싸이클 수명을 가진 전하 저장 장치이다. 전기화학 커패시터의 잠재적인 응용성은 전기자동차의 시동, 가속, 제동시에 전지의 부하를 조정해주는 기능을 포함하고 있으며, 휴대폰, 캠코더, 항해장치로서 전기장치의 폭발적인 힘을 재생시킬 수 있다. 많은 전하 저장 메카니즘이 제안되고 있으나, 그중에서도 전기이중층 축전용량과 전하 이동반응 유사용량이 주목받는다. ultracapacitor의 큰 비축전용량은 하나 또는 이들 전하저장 메카니즘들의 조합의 결과이다.

이 분야에서 많은 연구가 탄소와 전이금속산화물과 같은 고 표면적을 가진 전극물질의 개발에 초점이 맞추어져 있다. 탄소계는 그들의 높은 비표면적(약 2000m²/g)에 기인한 이중층 커패시터로서의 기능을 수행한다. 활성탄전극에 대해서, 120~280F/g의 높은 비 정전용량이 수용액 전해질과 비수용액 전해질에서 보고되어왔다. 그러나, 탄소재료는 산화에 의한 약화와 높은 내부저항이라는 문제점을 가지고 있다.

많은 전이금속산화물들이 뛰어난 전극물질로서 연구되어왔다. 최근에는 황산수용액에서 수용성 산화루테튬이 720F/g의 매우 높은 비정전용량을 가진 것이 발견되었는데, 이것은 산화환원반응이 이들물질의 벌크로 스며는 것과 표면에 흡착하는 것과 관련있다. 산화 루테튬계는 높은 비정전용량을 주지만, 가격이 매우 비싸고 유독성이라는 단점이 있다. Liu와 Anderson은 LiOH

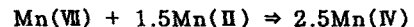
전해질에서 값싼 산화니켈계의 비 정전용량이 265F/g의 높은 용량을 가질수, 있다고 보고했다. 또한, Srinivasan등은 비교할 만한 비정전용량을 가진 전기 도금된 다공성 산화니켈 커패시터를 보고했다.

MnO_2 재료는 매장량도 풍부하며 값이 저렴하여 오래전부터 전지의 전극재료로 유용화 되어왔으며 출판되어왔다. 따라서 우리는 졸겔로 생성된 망간옥사이드를 제조할때의 산화피막과 도전제에 대한 영향을 전기화학적 분석에 의하여 해석하고자 한다.

2. 실험

2.1. MnO_2 제작

전극활물질인 MnO_2 는 알칼리성 수용액에서 $\text{Mn}(\text{II}$ manganous perchlorate)를 $\text{Mn}(\text{VII}$, potassium permanganate)으로 환원시켜서 안정된 콜로이드 MnO_2 로 만들었다. 반응식은 다음과 같다.



제조된 콜로이드 용액을 세라믹 필터로 여과한후 증류수로 세척하여 실온에서 건조시킨것(샘플명: C25)과 200°C에서 소성하여 건조한 시료(샘플명: C200)를 제조하였다.

2.2. 전극제작

제조된 MnO_2 를 미세하게 분쇄하여 350mesh로 거른 후 전극활물질로 사용하였다. 결합제로는 PVdF를 사용하였으며, 도전제로는 ketjen black을 아무런 정제없이 사용하였다. 첨가제의 함량에 따른 샘플명을 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Composition of samples

sample name	MnO_2 (wt%)	PVdF (wt%)	Ketjen Black(wt%)
C25-1	90	10	0
C25-2	80	10	10
C200-1	90	10	0
C200-2	80	10	10

2.3. 전기화학적 측정

모든 전기화학적 측정은 비이커 형태의 3상 전극을 이용하여 측정하였다. 작업전극은 MnO_2 전극이 사용되었으며, 상대전극으로 백금망, 기준전극으로 Ag/AgCl을 각각 사용하였다. 전해질로는 0.1M Na_2SO_4 , 1M KOH, 2M KCl을 사용하여 각각의 성능을 비교하였다. 전해질이 Na_2SO_4 , KOH 수용액일때는 Ni mesh를

집전체로 사용하였으며 KCl일때는 Ti mesh를 집전체로 사용하였다. KCl에서는 Ni mesh가 반응을 하여 녹색의 산화니켈을 생성하기 때문에 Ti mesh를 사용한 것이다. 산화환원반응을 알아보기 위해 $-0.5 \sim 1.0\text{V}$ 범위에서 5mV/s 의 주사속도로 cyclic voltammetry 측정을 하였으며, 정전류방전특성을 알아보기 위해 $0.9 \sim 0.0\text{V}$ 범위에서 2.5mA/s 의 속도로 충방전 test를 수행하였다. 위의 모든 전기화학적 측정은 Wonatech사의 WBCS 3000 battery cycler system을 사용하였다. 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다.

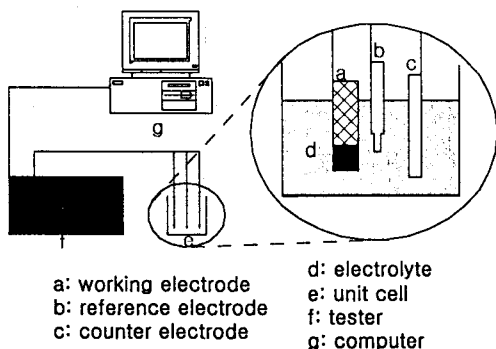


Fig. 1. Structure of experimental apparatus

모든 측정은 대기중에서 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전해질에 따른 용량변화

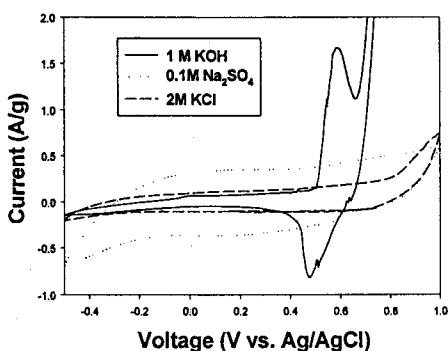


Fig. 2. CV curves of MnO_2 electrode by different electrolytes

제조된 산화망간 전극의 전해질에 따른 산화환원 특성을 관찰하기 위해서 1M KOH , $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$, 2M KCl 에서 1.00V 에서 -0.5V 의 전위범위에서 5mV/s 의 주사속도로 CV측정을 하였다. 3가지의 전해질을 선택한 이유는 전이 금속산화물과 관련된 전해질중 이상적인 거동을 보이는 전해질이기 때문이다. 2M 의 KCl과 0.1M 의 Na_2SO_4 에서의 거동은 다른 슈퍼커패시터용 전극의 재료들에서와 마찬가지로 전 범위의 영역에서 고른 분포를 보이고 있다. 하지만, cathodic peak가 1M 의 KOH에서 가장 높기 때문에 본 실험에서는 1M 의 KOH 용액을 전해질로 사용하여 실험하였다.

3.2 MnO_2 의 소성온도에 따른 CV특성

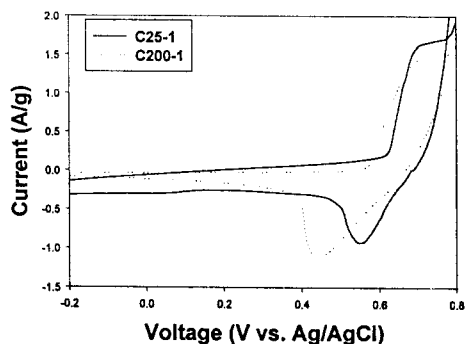
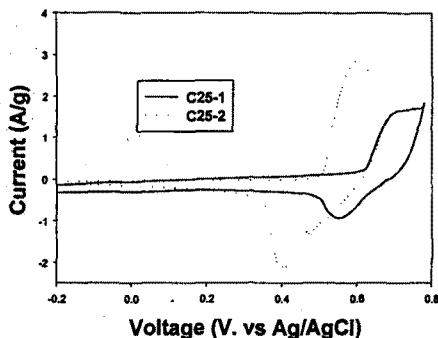


Fig. 3. CV curves of MnO_2 electrode by different calcined temperatures

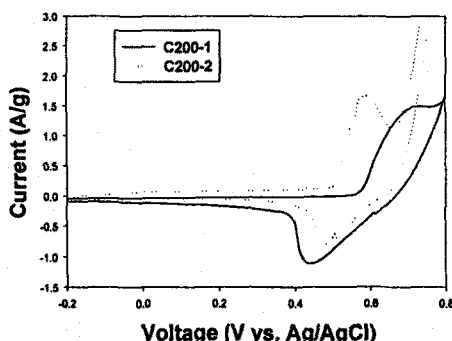
Fig. 3는 실온에서 건조된 망간옥사이드와 200°C 에서 소성된 망간옥사이드의 CV곡선을 나타낸 것이다. 산화코발트와는 비슷하면서도 다른 특성을 보이고 있다. 이것은 전해질로 사용된 1M KOH 용액에 의한 특성임을 알 수 있다. Supercapacitor의 용량이 전해질과 전극간의 이온거리 및 전해질의 전도도에 기인한 것이므로, 전류밀도가 비슷한 모양으로 나왔다. 하지만, 전위별로 세밀하게 관찰하면, 산화코발트에 비해서 망간 옥사이드는 특정 전위(0.55V)에서 cathodic peak가 나타났으며 anodic range에서는 산화코발트보다 두터운 전류밀도를 보였다. 이것으로 망간옥사이드가 산화코발트보다 더 뛰어난 용량을 가짐을 알 수 있다. 25°C 에서 소성된 샘플(샘플명: C25-1)에 비해서 200°C 소성된 샘플(샘플명: C200-1)이 보다 넓은 전위범위에 걸쳐서 환원반응이 진행되었음을 알 수 있다. 이는 소성온도가 높은 샘플이 많은 양의 전하를 축전할 수 있음을 시사한다.

3.3 도전체 첨가에 의한 용량변화

Fig. 4(a)는 Fig. 3에 나타난 망간옥사이드전극들에 도전체 첨가에 의한 CV변화를 나타낸 것이다. Fig. 4(a)는 실온에서 건조된 순수한 망간옥사이드의 CV특성과 도전체를 10% 함유했을 때의 CV변화를 비교하였다. 도전체를 첨가함으로써 전기이중층 용량을 포함하게 되며, 전기적 성질의 향상에 따른 용량증가가 뚜렷하게 나타났다. 특히, 산화코발트에서와 마찬가지로 도전체가 첨가됨에 따라서, 전위가 음의 방향으로 이동되며, cathodic 및 anodic peak가 상당량의 증가를 보였다. Fig. 4(b)는 200°C 에서 소성된 샘플(샘플명: C200)에 도전체를 첨가했을 때의 CV곡선 변화를 나타낸 것이다. 25°C 에서 소성된 샘플들의 결과와 다른 경향을 나타내었다. anodic peak에서는 약간의 증가를 보였지만, cathodic peak에 있어서는 오히려 감소를 보였다. 이 현상에 대해서는 정전류 방전용량 측정에 있어서 용량감소의 현상과 동일하다. 25°C 에서 소성된 샘플은 도전체를 첨가하여 전극제조시 용이하였지만, 200°C 에서 소성된 샘플은 전극제조시 난이했다. 따라서, 바인더의 양을 증가시키게 되면 전기적 성질에 나쁜 영향을 끼치므로 다른 바인더로의 교체나, 도전체의 종류를 바꾸어보는 방향으로 연구를 진행할 예정이다. Fig. 5는 제조된 샘플들의 정전류방전용량을 측정한 것이다. 0.9V 에서 1시간 충전후 2.5mA/cm^2 의 전기량으로 정전류 방전을 행하였다.



(a)



(b)

Fig. 4. CV curves of MnO₂ electrode by ketjen black content ratio (a: cycled at 25°C, b: cycled at 200°C)

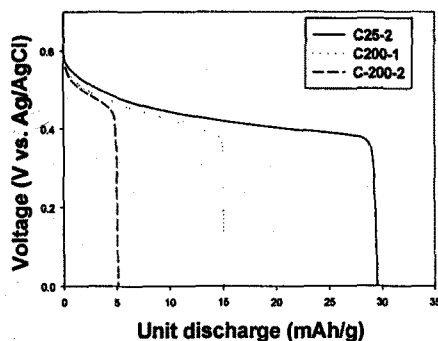


Fig. 5. Constant current discharge curves by different cycled temperature

샘플 C25-1의 data는 여러번의 실험에서 다른 오차의 영향으로 인해 data로써의 기능이 없으므로 제외하였다. CV결과와 동일한 방전 용량이 나타났다. Fig. 4(a)의 C25-2의 전극의 cathodic peak에서 예상된 것 처럼, 정전류방전에서도 단위속전용량으로 계산하면

160.61F/g의 단위 용량이 나왔다. 200°C에서 소성된 샘플의 용량은 83F/g의 용량이 나왔으면, 도전체가 첨가된 200°C샘플의 용량은 28F/g의 단위 용량이 나왔다. 이는 CV측정시 예상되었던 것보다 훨씬 작은 용량이 나온 것인데, 이는 전극자재가 바인더의 기능이 없기 때문에 측정시 질량감소로 인한 것으로 예상된다. 실제 측정시 전극에서 도전체가 전해질로 이탈되는 현상이 가시적으로 관찰되었다. 슈퍼커패시터용 전극으로서 정전류방전에서의 이상적인 거동은 직선에 가까운 방전곡선이다. 따라서 본 구에서 관찰된 0.6V에서 0.4V 범위에서와 같은 곡선이 0.0V까지 지속되도록 적절한 전해질의 선택 및 농도의 선택이 차기 연구에의 큰 관건이다.

4. 결 론

슈퍼커패시터용 전극으로서 산화망간의 전기화학적 성질을 관찰하였다. 특히, 1M KOH 전해질을 사용하였을 때의 전기화학적 성질이 우수하였으며, 대기중에서 건조된 산화망간 전극의 성질이 10%의 도전체 함량에 따라서 우수한 성질을 보였으며, 정전류방전을 통해서 이를 확인하였다. 200°C에서 소성된 산화망간에 도전체를 첨가했을시에는 용량감소를 보였는데, 이 부분에 관해서는 개선해야될 많은 문제점을 가지고 있다. 산화코발트에서와 마찬가지로 산화피막 및 도전체의 함량, 적절한 바인더의 선택등을 통해서, 방전곡선의 구부러짐 현상등을 개선해야만 된다.

[참 고 문 헌]

- [1] J. P. Zheng, J. Huang, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2026 (1997).
- [2] S. Sarangapani, B. V. Tilak, and C. P. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3791 (1996).
- [3] S. Sarangapani, P. Lessner, J. Forchione, A. Griffith, and A. B. Laconti, *J. Power Sources*, **29**, 355 (1990).
- [4] J. P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2699 (1995).
- [5] J. P. Zheng and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L6 (1995).
- [6] K. C. Liu and M. A. Anderson, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **432**, 221 (1997).
- [7] V. Srinivasan and J. W. Weidner, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L20 (1997).
- [8] P. Mulvaney, R. Cooper, and F. Grieser, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8339 (1990).
- [9] J. Z. Sostaric, P. Mulvaney, and F. Grieser, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 2843 (1995).
- [10] D. Tench and L. F. Warren, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 869 (1983).
- [11] B. D. Desai, J. B. Fernandes, and V. N. Kamat Dalal, *J. Power Sources*, **16**, 1 (1985).
- [12] E. M. Kelliher and T. L. Rose, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **55**, 287 (1986).
- [13] P. Ruetschi and R. Giovanoli, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2663 (1988).
- [14] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL (1992).
- [15] P. Ruetschi, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2657 (1988).
- [16] S. C. Pang, M. A. Anderson, and T. W. Chapman, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 444 (2000); S. C. Pang and M. A. Anderson, *J. Mater. Res.*, Submitted.