

슈퍼커패시터용 산화망간전극의 산화처리에 의한 용량 변화

Change of Capacitance on Manganese Dioxide Electrode for Supercapacitor by Oxidation Treatment

김한주*, 홍지숙**, 신달우***, 김용철***, 김성호***, 박수길*

Han-Joo Kim*, Ji-Sook Hong**, Dal-Woo Shin***, Yong-Chul Kim***, Seong-Ho Kim***, Soo-Gil Park*

Abstract

Amorphous $MnO_2 \cdot nH_2O$ 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. In order to observe morphology and crystalline structure of MnO_2 powder, we analyzed it by XRD and SEM. The effect of oxidation treatment on MnO_2 electrode was observed by different oxidation voltages. A maximum capacitance of 364F/g was obtained by 1.1V oxidation treatment. This capacitance was attributed solely to a surface redox mechanism

Key Words(중요용어) : Supercapacitor, Electrode, Manganese Oxide, Oxidation, Pseudocapacitance

1. 서론

전하 저장 장치로서 전기화학 커패시터는 높은 파워밀도를 가지고 있고, 뛰어난 가역성을 나타내며, 매우 긴 사이클 수명을 가졌다. 전기화학 커패시터의 잠재적인 응용성은 전기가동차의 시동, 가속, 제동시에 전지의 부하를 조정해주는 기능을 포함하고 있으며, 휴대폰, 캠코더, 항해장치로서 전기장치의 폭발적인 힘을 재생시킬수 있다. 많은 전하 저장 기구가 제안되고 있으나, 그중에서도 전기이중층 축전용량과 전하 이동반응 유사용량이 주목받는다.

Ultracapacitor의 큰 비축전용량은 하나 또는 이들 전하저장 기구들의 조합의 결과이다.

이 분야에서 많은 연구가 탄소와 전이금속산화물과 같은 고 표면적을 가진 전극물질의 개발에 초점이 맞추어져 개발되어왔다. 탄소계 재료는 높은 비 표면적(약 $2000m^2/g$)에 기인한 이중층 커패시터로서의 기능을 통한다. 활성탄전극은 수용액 전해질과 비 수용액 전해질에서 120~280F/g의 높은 비 축전용량을 가지고 있다. 그러나, 탄소재료는 산화에 의한 약화와 높은 내부저항이라는 문제점을 가지고 있다. 따라서, 많은 전이금속산화물들이 뛰어난 성능을 가진 전극물질로 연구되어왔다. 최근에는 황산수용액에서 수용성 산화루세니움이 720F/g의 매우 높은 비 축전용량을 가진 것이 발견되었는데, 이것은 산화환원반응이 이들 물질의 벌크로 스며는것과 표면에 흡착하는 것에 관련이 있다. 산화 루세니움계는 높은

* 충북대학교 공업화학과

(충북 청주시 개신동 충북대학교,

Fax: 0431-273-8221

E-mail : sgpark@cbucc.chungbuk.ac.kr)

** 한국화학연구소

*** 삼화전기(주) 기술연구소

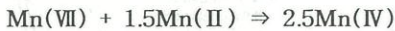
비축전용량을 주지만, 가격이 매우 비싸고 유독성이라는 단점을 가졌다. Liu와 Anderson은 LiOH수용액에서 값싼 산화니켈계가 265F/g의 높은 용량을 가질 수 있다고 보고했다. 또한, Srinivasan등은 비교할 만한 비축전용량을 가진 전기도금된 다공성 산화니켈 캐패시터를 보고했다.

MnO₂는 오래전부터 전지에 응용되어 유용화 되어 왔다. 따라서, 본 연구는 졸겔로 생성된 MnO₂ 전극의 도전체 첨가와 산화처리에 의한 용량변화를 연구하고자하였다.

2. 실험

2.1 MnO₂ 제조 및 전극제작

전극활물질인 MnO₂는 알칼리성 수용액에서 Mn(II manganous perchorate)를 Mn(VII, potassium permanganate)으로 환원시켜서 안정된 콜로이드 MnO₂로 만들었다. 반응식은 다음과 같다.



제조된 콜로이드 용액을 세라믹 필터로 여과한후 증류수로 세척하여 60°C에서 건조시켰다.

제조된 MnO₂를 미세하게 분쇄하여 350mesh로 거른후 전극활물질로 사용하였다. 결합제로는 PVdF를 사용하였다.

2.2 전기화학적 측정

모든 전기화학적 측정은 비이커 형태의 3상 전극을 이용하여 측정하였다. 작업전극은 MnO₂ 전극이 사용되었으며, 상대전극으로 백금망, 기준전극으로 Ag/AgCl을 각각 사용하였다. 전해질로는 0.1M Na₂SO₄, 1M KOH, 2M KCl을 사용하여 각각의 성능을 비교하였다. 전해질이 Na₂SO₄와 KOH 수용액 일때는 Ni mesh를 집전체로 사용하였으며 KCl일때는 Ti mesh를 집전체로 사용하였다. 산화환원반응을 알아보기 위해 -0.5~1.0V에서 5mV/s의 주사속도와 0.0~0.9V 범위에서 50mV/s의 주사속도로 cyclic voltammetry 측정을 하였으며, 정전류방전특성을 알아보기위해 0.9~0.0V 범위에서 0.1, 1mA/s의 속도로 충방전 test를 수행하였다. 위의 모든 전기화학적 측정은 Wonatech사의 WBCS 3000 battery cyler system을 사용하였다. 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다.

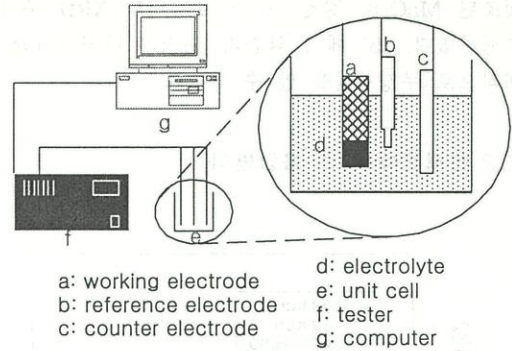


Fig. 1. Structure of experimental apparatus

3. 결과 및 고찰

3.1 MnO₂의 Morphology

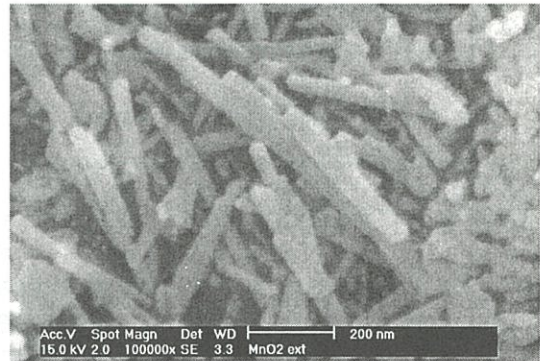


Fig. 2. SEM image of MnO₂ powder

제조된 MnO₂의 morphology를 관찰하기 위해 SEM 분석을 수행하였다. 200~400nm 크기의 스틱형 MnO₂가 관찰되었다.

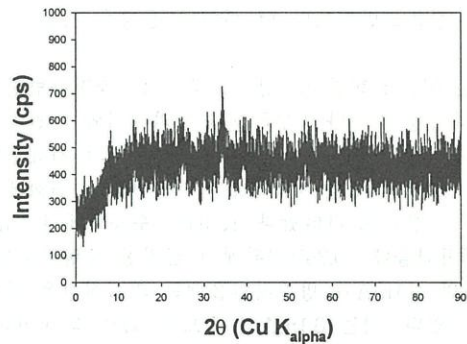


Fig. 3. XRD pattern of MnO₂ powder

제조된 MnO_2 의 결정구조를 보기위해 XRD 분석을 수행하였다. 35° 에서 약간의 peak가 나타나지만 전체적으로 무정형임을 알 수 있었다.

3.2 전해질에 따른 용량변화

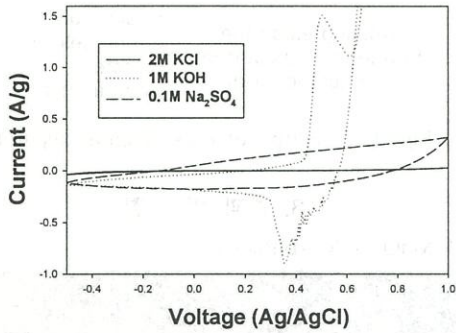


Fig. 4. CV curves by different electrolytes

Fig. 4는 제조된 MnO_2 의 전해질에 따른 CV곡선을 나타낸 것이다. 2M의 KCl 전해질은 작은 반응성을 나타내었으며, 0.1M Na_2SO_4 전해질은 슈퍼커패시터용 전극으로 이상적인 거동을 보인다. 1M의 KOH 전해질은 산화코발트와는 비슷하면서도 다른 특성을 보이고 있다. 이것은 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(0.5V)에서 cathodic peak가 나타났으며 anodic range에서는 산화코발트보다 두터운 전류밀도를 보였다. 이것으로서 망간옥사이드가 산화코발트보다 더 뛰어난 용량을 가짐을 알 수 있다.

Fig. 5는 전해질 및 방전율에 따른 정전류방전곡선을 나타낸 것이다. CV곡선의 결과에서와 마찬가지로 1M의 KOH 수용액이 0.1M의 Na_2SO_4 의 전해질에서 보다 좋은 거동을 나타냈으며, 방전율의 변화에서도 같은 경향으로 나타났다. KOH의 수용액에서 1mA로 방전하였을 때 0.35V범위에서 급격한 용량감소를 보이지만, 0.1mA로 방전하였을 때는 퍼짐현상을 관찰할 수 있었다. 이는 0.1mA의 속도가 MnO_2 의 redox 반응을 균일하며 가역적으로 진행하기에 적합하다는 것을 의미한다.

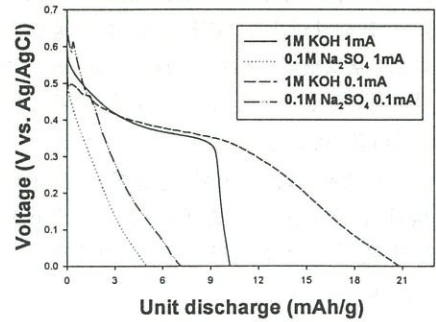
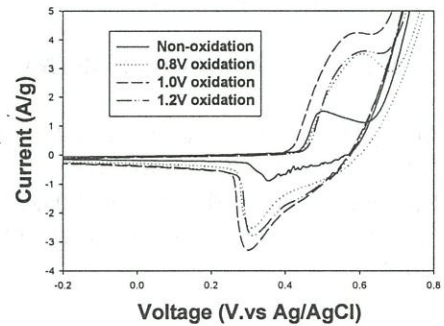
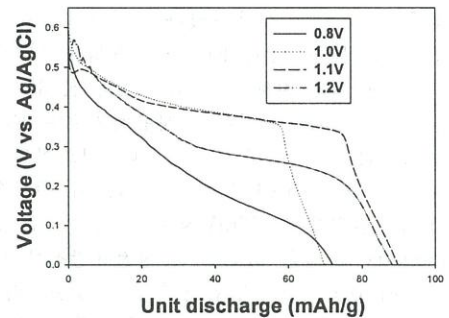


Fig. 5. Constant current discharge curves by different electrolytes and different discharge rate.

3.3 산화피막전압에 따른 용량변화



(a)



(b)

Fig. 6. Capacitance changes by different oxidation voltage treatment. (a: CV, b: constant current discharge)

산화피막형성에 따른 용량변화를 관찰하기 위해서 0.8V에서 1.2V 전압범위에서 1시간 전압을 인가한후 방전 및 CV 거동을 관찰하였다. Fig. 6(a)는 산화피막을 형성한후의 CV거동을 나타낸 것인데, 산화처리를 하지 않은 것과의 산화처리를 한 전극의 cathodic 및 anodic peak에 있어서 두배이상의 차이를 나타냈다. 이는 산화피막 형성이 용량에 있어서 큰 변수로 작용할수 있음을 시사한다. 산화피막전압에 따라서 약간의 증감이 보이는데, 1.0V로 산화하였을 때 가장 큰 전류밀도를 나타내었다. Fig. 6(b)는 정전류방전에 따른 용량곡선을 나타낸 것이다. 0.9V에서 0.0V 까지의 0.1mA의 방전속도로 각기 다른 산화피막전압 처리후의 방전곡선을 나타낸 것이다. 각각의 용량을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Capacitance by different oxidation voltage.

Oxidation Voltage	0.8V	1.0V	1.1V	1.2V
capacitance (F/g)	230	288	364	356

4. 결론

수퍼커패시터용 무정형 MnO₂ 전극의 산화피막에 의한 전기화학적 거동을 관찰하였다. 여러가지의 전이금속산화물들이 수퍼커패시터용 전극활물질로써의 응용에 적용되어 연구되어왔다. 무정형 망간옥사이드의 제조 및 산화피막형성이 전극의 용량에 두배이상의 성능 향상을 촉진시키는 것을 알수 있었다. 현재, KOH 수용액에 가장 좋은 성능을 나타내지만, 낮은 작업전압이라는 단점이 있으므로 망간전극과의 반응성을 고려한 새로운 전해질의 개발이 다음 연구의 관건이다.

감사의 글

본 연구를 위해서 삼화전기(주)가 공동연구 협조 및 재정지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

[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] A. Era, Z. Takehara, and S. Yoshizawa, *Electrochim. Acta*, **12**, 1199 (1967).
 [14] J. McBreen, *Electrochim. Acta*, **20**, 221 (1975).
 [15] *Manganese Dioxide Electrode: Theory and Practice for Electrochemical Application*, B. Schumm, Jr., R. L. Middaugh, M. P. Grotheer, and J. C. Hunter, Editors, PV 85-4, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1985).
 [16] P. Ruetschi and R. Giovanoli, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2663 (1988).
 [17] S. Atlung and T. Jacobsen, *Electrochim. Acta*, **26**, 1447 (1981).
 [18] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL (1992).
 [19] 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.