

## 다양한 합성방법으로 제조된 망간옥사이드 전극들의 슈퍼커패시터에 대한 응용

### Application on Supercapacitor of Manganese Oxide Electrodes Prepared by Various Synthesis Methods

김한주\*, 신달우\*\*, 김용철\*\*, 김성호\*\*, 박수길\*

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

#### Abstract

We describe the preparation of a manganese oxide polymer in which the solid-pore architecture of the material is controllably varied. All  $MnO_2$  gels derived from a  $KMnO_4$ -based sol-gel synthesis. The mesoporous structure of the initial gel is maintained by removing pore fluid under conditions where the capillary forces that result from extraction are either low or nonexistent. Controlling both the pore and solid architecture on the nanoscale offers a strategy for the design of supercapacitor.

**Key Words(중요용어)** : Supercapacitor, Electrode, Manganese dioxide, Sol-Gel Process, Pseudocapacitance

#### 1. 서론

정보통신의 발달과 산업의 고도화에 따라 에너지 저장에 대한 사회적 관심이 증가하고 있다. 현재, 에너지 저장장치에 대한 개발이 전지, 커패시터 분야에 활발히 진행중이다. 이중에서도, 전극과 전해질 계면에서 형성되는 전기화학적 이중층에 저장되는 에너지를 가진 커패시터를 '이중층 커패시터(double layer capacitor)', '슈퍼커패시터(supercapacitor)', '울트라커패시터(ultracapacitor)', '파워커패시터(power capacitor)'라고들 말한다. 하지만, 본 논문에서는 이하

전기화학 커패시터(electrochemical capacitor)라고 명명하겠다. 전기화학 커패시터는 고 파워용 공급을 위한 독특한 에너지 저장 시스템으로 개발되어 왔다. 예를 들면, 전기자동차 추진력을 위한 전기화학적 커패시터 전지를 구성하는 이런 혼성 시스템은 강력하게 추구되어 왔다. 이런 하이브리드 시스템에서, 전기화학적 커패시터는 진척시키는 동안 peak power를 충족할수 있다. 따라서, 이 전지는 근본적인 더 높은 에너지 밀도를 위해서, 고 파워밀도의 요구 없이 더 향상된 사이클 수명을 위해서 최적화될 수 있다. 전기화학 커패시터의 다른 전위 적용은 컴퓨터 메모리의 백업용 전력원이나, 카메라 플래쉬, 레이저 그리고 pulsed light의 발전기에 대한 응용이다.

전기화학 커패시터의 용량은 전기이중층의 충/방전 또는 faradaic 산화환원반응으로부터 향상될수 있다. 산화환원반응은 전기이중층 보다 큰 용량을 주며

\* 충북대학교 공업화학과  
(충북 청주시 개신동,  
Fax: 043-273-8221  
E-mail : sgpark@cbucc.chungbuk.ac.kr)  
\*\* 삼화전기(주) 기술연구소  
(충북 청주시 북대동)

이것을 유사용량(Pseudocapacitance)라 부른다. 전도성 고분자와 산화환원반응을 견디는 전이금속산화물들은 Pseudocapacitor용 전극의 활물질이다. 이들 재료중, 무정형이며 수화된 루테튬은 높은 비용량(720F/g)의 훌륭한 물질이 됨을 증명하였다. 그러나, 루테튬은 매우 비싸며 상업적 적용에 어렵다. 따라서, 실용적인 전기화학 커패시터를 개발하기 위해서 저가의 전극 물질을 발전시키는 것이 요구되며 다양한 시도가 요구되어져 왔다. 예를 들면, 다른 저가 산화 matrix에서 RuO<sub>2</sub>의 분산, 다른 산화물들을 가지고 있는 RuO<sub>2</sub>의 혼합 그리고 NiO, Ti-V-W 산화물 같은 교체 물질등이 연구되어 왔으며, 본 연구실에서는 지난 하계학회때 슈퍼커패시터용 MnO<sub>2</sub>전극의 산화처리에 대한 연구를 발표한적이 있다. 따라서, 본 논문은 슈퍼커패시터용 MnO<sub>2</sub>제조시 합성방법의 변화에 따른 물성과 전기화학적 거동에 대해서 보고 하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 MnO<sub>2</sub> powder의 제조

망간옥사이드는 이미 리튬전지용 전극활물질로 많이 이용되므로, 그 합성방법이 다양하게 연구되어 왔다. 본 실험에서 제조된 망간옥사이드는 fumaric acid reduction method 와 manganous perchlorate method를 사용하였다. 합성에 대한 방법을 scheme 1에 나타내었다.

### 2.2 전극제조.

제조된 MnO<sub>2</sub> powder 80wt%를 도전체인 ketjen

black 10wt%와 결합제인 PVDF 10wt%로 균일하게 혼합한후 용매인 NMP에 녹여 knife casting법을 이용하여 필름상태로 전극 활물질을 제조하였다. 제조된 전극 활물질을 집전체인 Ni-mesh에 압착하여 전극으로 만들었다.

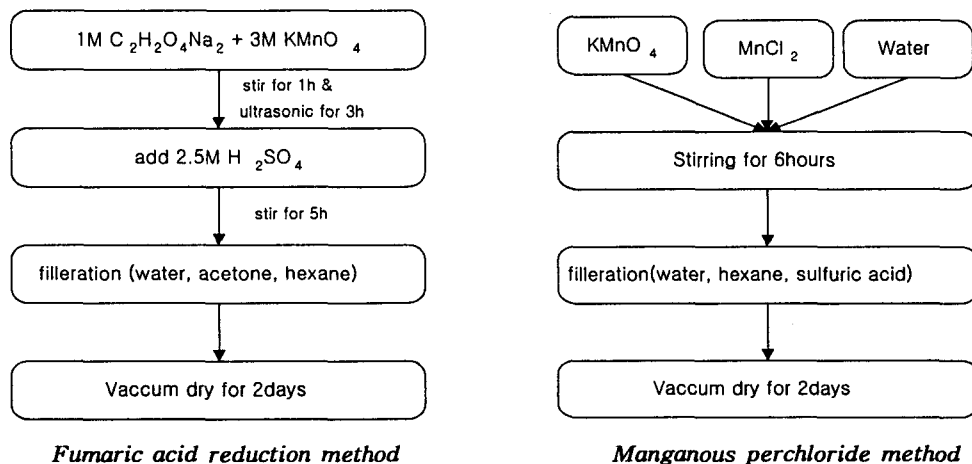
### 2.3 전기화학적 특성평가

모든 전기화학적 측정은 바이커 형태의 3상 전극을 이용하여 측정하였다. 작업전극은 MnO<sub>2</sub> 전극이 사용되었으며, 상대전극으로 백금망, 기준전극으로 Ag/AgCl을 각각 사용하였다. 전해질로는 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> KOH 수용액일때는 Ni mesh를 집전체로 사용하였으며, KCl 일때는 Ti mesh를 집전체로 사용하였다. 산화환원반응을 관찰하기 위해 -0.5~1.0 범위에서 5mV/s의 주사속도로 cyclic voltammetry 측정을 하였으며, 정전류방전특성을 알아보기위해 0.65~0.0V 범위에서 2.5mA/s의 속도로 충방전 test를 수행하였다. 위의 모든 전기화학적 측정은 Wonatech사의 WBCS 3000 battery cyler system 을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 XRD

MnO<sub>2</sub>의 합성방법에 따른 결정구조의 변화를 XRD 패턴의 형태로 Fig. 1에 나타내었다. Fumaric acid reduction에 의해 합성된 MnO<sub>2</sub>의 XRD패턴은 완전한 무정형임을 알수 있었으며, manganous perchlorate를 사용한 합성방법으로 제조된 MnO<sub>2</sub>는 34.5° 에서 약간의 특징없는 peak가 관찰되었으나,



Scheme 1. Preparations of MnO<sub>2</sub> powder

둘 다 무정형임을 알 수 있었다.

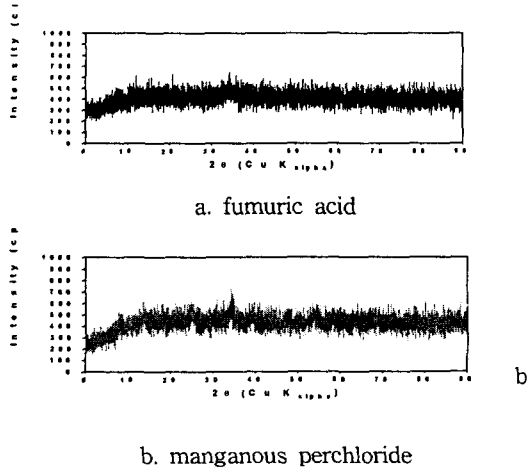
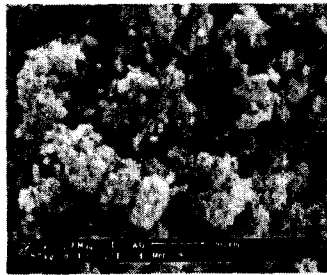
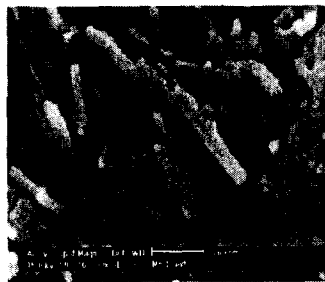


Fig. 1. XRD patterns of MnO<sub>2</sub> by different syntheses

3.2 SEM images.



a: fumuric acid



b: manganous perchloride

Fig. 2. SEM images of MnO<sub>2</sub> by different syntheses

합성된 MnO<sub>2</sub>의 morphology를 확인하기 위해 SEM분석을 수행하였다. 배율을 ×100,000로 하여 200nm scale을 관찰하였다. Fig. 2a는 전구체로 fumuric acid로 환원하여 제조된 MnO<sub>2</sub>의 image이다. 입자들의 크기가 약 10nm 수준이었으며, 균일한 구형을 이루었다. 이에 반해, Fig. 2b의 manganous perchloride를 사용하여 제조한 MnO<sub>2</sub>는 stick 모양의 입자들을 이루었다.

3.3 Cyclic Voltammetry

제조된 MnO<sub>2</sub>를 사용하여 전극으로 만든후, 산화환원반응을 알아보기위해서, cyclic voltammetry 측정을 수행하였다. 본 연구실에서 예전에 발표한 산화코발트와는 비슷하면서도 다른 특성을 보이고 있다. 이것은 전해질로 사용된 1M KOH 용액에 의한 특성임을 알수 있다. Supercapacitor의 용량이 전해질과 전극간의 이온거리 및 전해질의 전도도에 기인한 것이므로, 전류밀도가 비슷한 모양으로 나왔다. 하지만, 전위별로 세밀하게 관찰하면 산화코발트에서 보고한 것 보다 망간옥사이드는 특정 전위(0.55V & 0.36V)에서 cathodic peak가 나타났으며 anodic range에서는 산화코발트보다 두터운 전류밀도를 보였다. 이것으로서 망간옥사이드가 산화코발트보다 뛰어난 용량을 가질수 있음을 알 수 있다. Fumuric acid를 사용하여 제조된 MnO<sub>2</sub>에 의 cathodic peak가 manganous perchloride에 비해서, 0.2V가량 전위가 올라갔으며, 이는 입자의 크기가 작고, 균일한 수준이므로, 전하의 이동이 쉬우며, 비표면적이 크기때문인 것으로 사려된다.

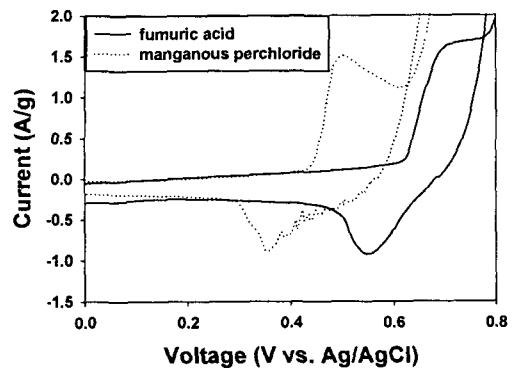


Fig. 3. CV curves of MnO<sub>2</sub> electrode by different syntheses methods

### 3.4 Charge-discharge test

Fig. 4는 제조된 MnO<sub>2</sub>들의 정전류방전용량을 측정하는 것이다. 0.9V에서 1시간 충전후 2.5mA/cm<sup>2</sup>의 전기량으로 정전류 방전을 행하였다. CV결과와 동일한 방전 용량이 나타났다. Fig. 3의 fumaric acid에 cathodic peak에서 예상된 것 처럼, 정전류방전에서 단위충전용량으로 계산하면 160F/g의 단위 용량이 나왔다. 이를 Table 1에 비교하였다. Manganous perchloride에 의해 제조된 MnO<sub>2</sub>는 83F/g의 단위 용량이 나왔다. 이는 CV 측정시 예상되었던 것보다 훨씬 작은 용량이 나온 것인데, 전극자체가 바인더의 기능이 없기 때문에 측정시 질량감소로 인한 거승로 예상된다. 실제 측정시 전극에서 도전체가 전해질로 이탈되는 현상이 가시적으로 관찰되었다. 슈퍼커패시터용 전극으로서 정전류방전에서의 이상적인 거동은 직선에 가까운 방전곡선이다. 따라서 본 연구에서 관찰된 0.6V에서 0.4V범위에서와 같은 곡선이 0.0V까지 지속되도록 적절한 전해질의 선택 및 농도의 선택이 차기 연구의 큰 관건이다.

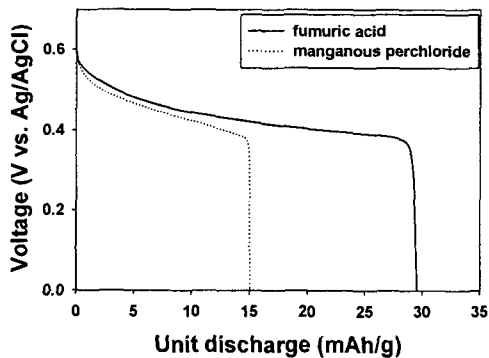


Fig. 4. Constant current discharge curves by different syntheses methods.

Table 1. Specific capacitance

Synthesis method	fumaric acid	manganous perchloride
Capacitance (F/g)	166	88

### 4. 결론

슈퍼커패시터용 전극으로서 MnO<sub>2</sub>의 전기화학적

성질을 관찰하였다. 특히, 1M KOH 전해질을 사용하였을 때의 전기화학적 성질이 우수하였으며, fumaric acid reduction method를 이용하여 제조한 MnO<sub>2</sub> 전극의 manganous perchloride를 이용하여 제조한 MnO<sub>2</sub> 전극보다 훨씬 균일하며, 미세한 입자들을 생성하였다. 일반적으로 미세한 입자들을 이루는 금속산화물들의 용량이 크므로, 이는 MnO<sub>2</sub> 경우에도 적용되는 것이다. 앞으로의 계획은 산화코발트에서와 마찬가지로 산화피막 및 도전체의 함량, 적절한 바인더의 선택등을 통해서, 방전곡선의 구부러짐 현상등을 개선해야만 한다.

### 감사의 글

본 연구는 삼화전기(주)의 공동연구 협조 및 재정 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

### 참고 문헌

- [1] B. E. Conway. J. Electrochem. Soc., **138**, 1539 (1991).
- [2] B. E. Conway, in Third International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Vol. 3, Florida Educational Seminar, Inc., Boca Raton, FL (1993).
- [3] S. Trasatti and P. Kurzweil, Plat. Met. Rev., **38**, 46 (1994).
- [4] S. Sarangapani, B. V. Tilak and C. P. Chen, J. Electrochem. Soc., **143**, 3791 (1994).
- [5] I. D. Raistrick, in Electrochemistry of Semiconductors and Electrodes, J. McHardy and F. Ludwig, Editors, p. 297-355, Noyes Publications, Park Ridge, NJ (1992).
- [6] A. Rudge, O. Raistrick, S. Gottesfeld, and J. Ferraris, Electrochim. Acta., **39**, 279 (1994).
- [7] J. P. Zhang, P. J. Cygan, and T. R. Jow, J. Electrochem. Soc., **142**, 2699 (1995).
- [8] K. C. Liu and M. A. Anderson, J. Electrochem. Soc., **143**, 124 (1996).
- [9] V. Srinivasan and J. W. Weidner, J. Electrochem. Soc., **144**, L210 (1997).
- [10] V. S. Bagtsky, N. A. Shumiova, and E. I. Khrushcheva, Electochim, Acta, **21**, 916 (1976).