

# Supercapacitor용 CoOx ambigel의 전해질에 따른 전기화학적 특성

## Electrochemical characteristic of CoOx ambigel electrode in various electrolyte for supercapacitor

이희우\*, 김한주\*, 김성호\*\*, 박수길\*  
(Hee-Woo Lee\*, Han-Ju Kim\*, SeungHo Kim\*\*, Soo-Gil Park\*)

### Abstract

Very fine cobalt oxide xerogel and ambigel powder were prepared using a unique solution chemistry associated with the sol-gel process. The mesoporous structure of the initial gel is maintained by removing fluid under conditions where the capillary forces that result extraction are either low or no existent, are either low or nonexistent. Controlling both the pore and solid architecture on the nanoscale offers a strategy for the design of supercapacitor. The results materials determine by using electrode that mixed ketjen black and PVdF. But CoO<sub>x</sub> have the low voltage, so we experimente to change electrolyte and various concentration.

**Key Words** : Cobalt Oxide, supercapacitor, sol-gel, ambigel, xerogel

### 1. 서 론

Supercapacitor 연구에서는 탄소와 전이 금속 산화물과 같은 고 표면적을 가진 전극물질의 개발에 초점이 맞추어져 개발되어 왔다. 탄소계 재료는 높은 비표면적(약 2000m<sup>2</sup>/g)에 기인한 이중층 커패시터로서의 기능을 수행한다. 활성탄전극은 수용액전해질과 비수용액전해질에서 120~280F/g의 높은 비 축전 용량을 가지고 있다. 그러나, 탄소재료는 산화에 의한 악화와 높은 내부저항이라는 문제점을 가지고 있다. 따라서, 많은 전이금속산화물들이 뛰어난 성능을 가진 전극물질로 연구되어 왔다. 최근에는 황산수용액에서 수용성 RuO<sub>4</sub>이 720F/g의 매우 높은 비축전 용량을 가진 것이 발견되었는데, 이것은 산화환원반응이 이들 물질의 벌크로 스며드는 것과 표면에 흡

착하는 것에 의해 많은 비축전용량을 가질 수 있다. RuO<sub>4</sub>계는 높은 비축전용량을 주지만, 가격이 매우 비싸다는 단점이 있다.

본 연구는 금속산화물인 코발트 옥사이드를ambigel로 제조하고, 전해질에 따른 전기화학적 거동을 살펴 보았다.

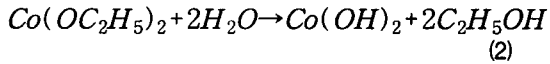
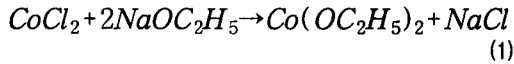
### 2. 실험

#### 2.1 CoOx 합성

시약 등급인 cobalt chloride, sodium ethoxide, dehydrated ethanol, ammonium hydroxide와 potassoum hydroxide, PVA가 정제 없이 사용되었다. cobalt chloride, sodium ethoxide를 물비가 1:2가 되게 준비하고 PVA, dehydrated ethanol과 함께 삼구 플라스크에서 교반되었다. N<sub>2</sub> gas는 불활성 분위기를 조성하기 위해 기체로 반응하는 동안 삽입되었다. 혼합물은 계속 교반하면서 3시간정도 되었을 때 0.2M 농도의 암모니아수를 50ml를 첨가했다. 교반은 24시간 동안 진행되었다. 합성의 반응에 대한 요약

\* : 충북대학교 재료공학과  
(충북 청주시 개신동 충북대학교,  
Fax : 043-273-8221  
E-mail : unirain@just.chungbuk.ac.kr)  
\*\* : 삼화전기 기술연구소

은 다음과 같다.



식 1과 2의 화학식은 전이금속 알콕사이드의 가수분해와 축합반응을 경유하여 독특한 산화 코발트의 생성을 나타낸 것이다. 그러나, 전이 금속 알콕사이드의 가수분해가 매우 빠르기 때문에, 이 식은 겔 대신에 졸겔로 생성된 석출물을 생성한다. 하이드로겔로부터 NaCl을 제거하기 위해서, 겔을 acetone과 hexane으로 감압 여과하였다. DMF는 CoOx를 소성시 균열을 방지하기 위하여 첨가하였다. 여과된 겔은 65°C에서 5시간, 110°C에서 5시간 그리고 마지막으로 150°C에서 3시간을 유지하면서 가열하여 제조하였다. 실험 과정을 그림1에 나타내었다.

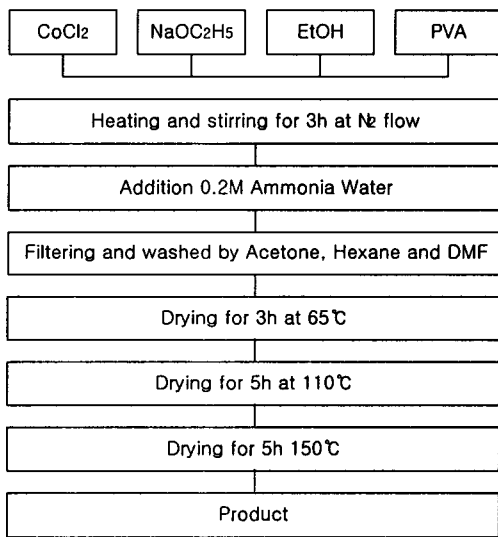


그림 1. CoOx ambigel의 합성방법.

### 2.1 전극 측정

CoOx, keccjen black과 PVdF를 혼합하여 전극을 제조하여 working 전극으로 사용하고, Pt를 counter, reference로는 SCE(saturation calomel electrode)를 사용하여 측정하였다. 전해질로는 KOH, NaOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

전극은 무정형의 CoOx를 사용하였다. 그림 2에서

는 결정형 CoOx ambigel 보다 무정형 CoOx ambigel이 capacitance로서 나은 성능을 보인다고 기존의 문헌에 보고된바있어 결정성을 알아보기 위해 XRD를 측정된 결과 무정형의 CoOx를 얻었다. CoOx의 경우 결정일 때 32° 와 58° 에서 peak가 나타난다.

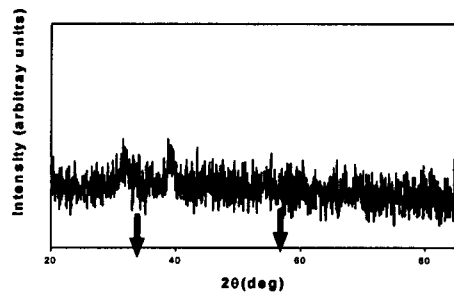


그림 2. CoOx ambigel의 XRD측정.

그리고 비표면적을 알아보기 위하여 BET를 측정하였다. 일반적으로 넓은 비표면적을 가진 CoOx에서 많은 용량을 나타내었다. 측정결과 CoOx xerogel에서는 134m<sup>2</sup>/g, CoOx ambigel에서는 139m<sup>2</sup>/g 이 나왔다. 그리고 그림3은 CCD측정을 한 결과이다.

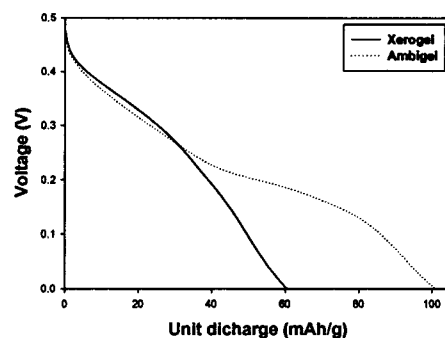


그림 3. CCD(Constance Current Discharge) 측정.

그림 3에서 측정된 결과를 단일 전극용량으로 다음의 식 (1)로 계산하면 xerogel에서는 330F/g, ambigel에서는 550F/g이 나왔다.

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (1)$$

I는 discharge current,  $\Delta t$ 는 total discharge time,  $m$ 은 CoOx의 mass,  $\Delta V$ 는 discharge동안 떨어지는 potential, C는 specific capacitance 이다.

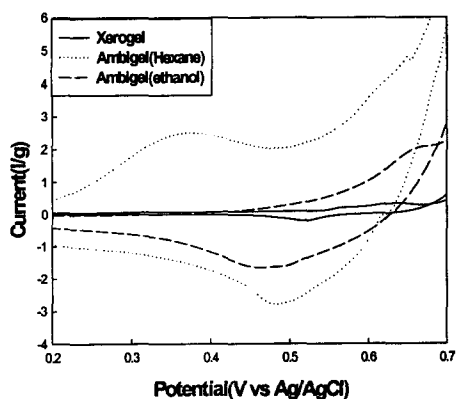


그림 4. 각각 제조된 CoOx의 용매에 의한 CV 측정.

각각 제조된 Xerogel과 Ambigel의 산화환원반응을 알아보기 위해, CV 측정을 수행하였다. CoOx를 마지막 소성단계의 건조온도에서 xerogel과 ambigel의 차이가 나타난다. 또한 ambigel의 ethaol 세척과 hexane 세척의 차이가 난다. 이론상으로 대기중에서 훨씬 휘발성이 크고, 세공의 크기를 크게 만들 수 있는 hexane이나 cyclohexane과 같은 용매로 세척함으로써 세공의 크기 및 구조를 바꿀수 있다. 따라서, 본 연구 역시 마찬가지로의 결과를 얻었다. 그림 4에서와 같이 xerogel일 때보다 ambigel일 때의 CV 곡선이 훨씬 전류밀도가 컸으며, ambigel에서도 hexane으로 세척한 것의 CV 곡선이 훨씬 두드러지게 나타났다. 또한 분말의 제조시 PVA를 에탄올로 녹인 후 반응시킨 것과 같이 반응시킨 것과의 차이가 확연히 드러난다.

세 가지의 곡선은 모두 동일한 전위영역에서 Cathodic peak 와 Anodic peak가 나타났다. 하지만 hexane으로 세척한 샘플은 0.3~0.5V 부근에서 어깨 모양의 Anodic peak가 형성되었다. 이는 hexane으로 세척함으로써 써 보다 큰 세공과 결정구조를 ethanol로 세척했을 때보다 훨씬 안정적으로 조절할 수 있음을 알 수 있다. 기존의 KOH의 전해질을 사용한 것을 다른 전해질과 비교하여 측정하였다.

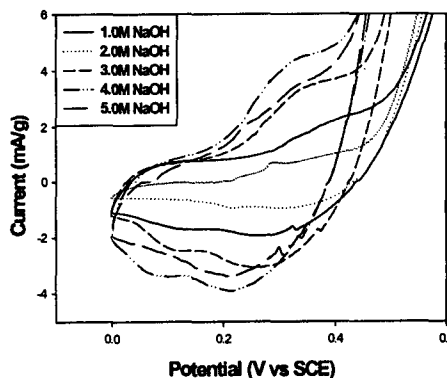
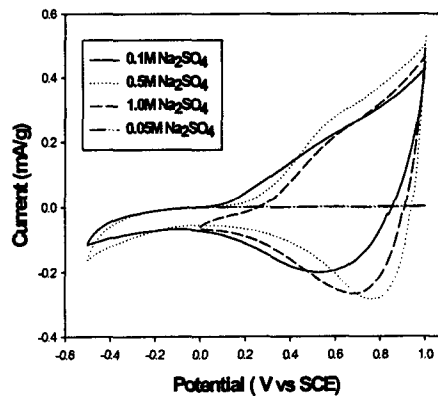


그림 5. 전해질에 따른 CV곡선 (위: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 아래: ambigel).

그림 5는 전해질에 따른 CV 측정 결과이다. 위의 결과에서 CoOx의 0.3~0.5V(vs SCE)의 산화·환원 반응은 다음 식 (2)와 같다.



두 CV를 비교하면 기존에 사용하던 1.0M의 KOH보다 낮은 성능을 보였다. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 전압범위는 넓었으나 용량이 매우 작게 나왔고 NaOH는 KOH와 비슷한 CV곡선과 전압범위를 나타내었다.

#### 4. 결 론

전극 제조 시 용매에 따라서 큰 용량차이를 보였다. hexane을 사용하였을 때 가장 큰 용량을 가지며 본 실험에서는 수분을 제거하기위해 acetone을 사용하였다.

위의 실험 결과 전해질을 사용하였을 때 기존에 사용하던 KOH가 가장 좋은 성능을 보였으며, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용한 실험에서는 전압범위가 넓어 졌으나 용량이 너무 작게 나왔다. 그 외에 다수의 전해질을 실험한 결과 전해질로서 성능이 좋지 않았다.

#### 감사의 글

본 논문은 삼화전기(주)의 공동연구수행 및 재정적 지원에 의해 수행되었으므로, 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] Chuan Lin, James A. Ritter, and Branko N. Popov, "Characterization of Sol-Gel-Derived Cobalt Oxide Xerogel as Electrochemical Capacitors", J. Electrochem. Soc, vol. 145, no. 12, pp. 4097-4103, December 1998.
- [2] B. E. Conway. J. Electrochem. Soc., 138, **1539** (1991).
- [3] 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).
- [4] S. Trasatti and P. Kurzweil, Plat. Met. Rev., 38, **46** (1994).
- [5] S. Sarangapani. B. V. Tilak and C. P. Chen, J. Electrochem. Soc., 143, **3791** (1994).
- [6] I. D. Raistrick, in Electrochemistry of Semiconductors and Electrodes, J. McHardy and F. Ludwig, Editors, p. **297-355**, Noyes