

유-무기 복합전극을 이용한 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성

김 홍 일* · 김 상 길** · 육 경 창** · 박 수 길*
 * 충북대학교 공업화학과 ** 성남전자공업

Electrochemical Characteristics of supercapacitor using organic-inorganic electrode

Hong-il Kim · Sang-Gil Kim** · Gyung-Chang Yuk* · Soo-Gil Park
 * Chungbuk National University ** Sunnam Electronics Co. Ltd

Abstract - Over the past two decades, the electrochemical supercapacitors are receiving growing attention due to their possible applications as power backup in electronic equipment and electrical vehicles. Both of amorphous cobalt oxide and manganese dioxide were prepared by sol-gel process reported in our previous work.

Nano-structured supramolecular oligomer of 1,5-diamino anthraquinone(DAAQ) coated metal oxides were successfully prepared by electrochemical oxidation from an acidic non-aqueous medium. We established process parameters of the technique for the formation of nano-structured materials. Furthermore, improved the capacitive properties of the nano structured metal oxide electrodes using controlled solution chemistry. CoO₂ and MnO₂-based composite electrode showed relatively good electrochemical behaviors in acidic electrolyte system with respect to specific capacity and scan rate dependency

(Aldrich. Co. 99%), TEAP(Tetra Ethyl Ammonium perchlorate, TCI, Co.), CF₃COOH (Trifluoro acetic acid, TCI, Co.), 촉매로는 FeSO₄(Iron sulfate heptahydrate, Aldrich, Co.) 산화제로는 (NH₄)₂S₂O₈(Ammonium persulfate, Aldrich, Co.)을 사용했다. 또한 용매로는 PC(Propylene Carbonate, TCI, Co.)를 사용하였다. 나노수준의 이산화망간은 본 연구실에서 작년도 하계 및 추계 발표에 발표한 연구에서와 같은 방법으로 제조되었다.[1]

제조된 이산화망간을 PC에 분산시킨 후 DAAQ monomer를 넣고 Sonication을 시킨다. TEAP, CF₃COOH를 첨가하고 촉매(FeSO₄)와 산화제((NH₄)₂S₂O₈)를 사용한다. 이와 같은 실험방법을 그림 1.에 정리하였다.

1. 서 론

차세대전원용 슈퍼커패시터의 개발은 상용화되어지고 있는 커패시터에 비하여 높은 전기적 용량과 파워 밀도를 요구한다. 또한 기존의 전원 장치는 낮은 파워밀도에 에너지 밀도가 작아서, 이에 따라 생기는 문제점을 해결하고 보완하는 대체용 전극과 비상전원용 커패시터가 출현하여 상용화되어지고 있는 추세이다. 정보통신 산업이 발달함에 따라서 그에 따른 휴대용 전화나 전자자동차 그리고 노트북 컴퓨터 등 많은 고효율 에너지를 요구하는 고성능 휴대용 전원장치에 대한 관심이 고조되고 있다. 이러한 사회적 요구에 따라서 고효율 슈퍼커패시터(super capacitor)에 관한 연구가 탄소계, 금속산화물계, 전도성 고분자 계를 사용하여 활발히 진행되어지고 있지만, 탄소계 만이 EDLC로 상업화에 성공하여 제작되고 있다. 금속 산화물을 이용하거나 전도성 고분자를 이용한 고용량커패시터는 낮은 사이클 성능 및 낮은 구동전압 등으로 인하여 실제 상업화에는 어려우며, 이를 개선하기 위한 여러 재질간의 하이브리드화 및 개질 등이 연구되어지고 있다.

본 연구는 고분자 재질 및 금속산화물 재질의 장단점을 보완하고자 금속산화물중 MnO_x와 CoO_x를 나노수준으로 제조한 후 전도성 고분자인 DAAQ를 코팅하여 파워밀도 및 에너지 밀도를 향상시키며, 또한 사이클 성능을 개선하고자 하였다.

2. 본 론

2.1 MnO₂/DAAQ와 CoO₂/DAAQ 합성

본 연구에 사용된 시약은 다음과 같다. DAAQ

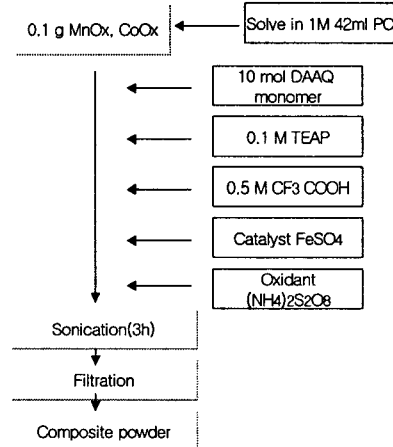


그림 1. MnO₂, CoO₂와 DAAQ의 합성 방법
 Fig. 1. Synthesis of MnO₂-DAAQ, CoO₂-DAAQ

2.2 작업(Test) 전극제조

위와 같이 제조된 MnO₂-DAAQ 분말을 전극활 물질로 사용하고, 1:10의 비율로 carbon paste와 함께 0.1M H₂SO₄의 용액에 균일하게 분산을 시켰다. 분산된 용액을 집전체인 carbon paper 위에 반응면적 1×1(cm²)의 크기로 drop coating을 하여 진공오븐에서 25℃, 24시간 건조하여 전극을 제조하였다. 전기 화학적 특성을 확인하기 위해, 전해질은 4M H₂SO₄와 1 M KOH를 사용하였고 Ag/AgCl을 Reference 전극으로 백금 망을 Counter 전극으로 사용하여 전형적인 Half Cell로 구성하여 전기 화학적인 산화·환원 거동을 관찰하였다.

2.3 ζ potential 측정

나노수준의 망간옥사이드를 DAAQ로 균일하게 코팅

하기 위해서는 용매와의 분산성을 연구할 필요가 있어, 표면 ζpotential을 측정하였다. ζpotential은 각 물질의 표면 전위를 나타내는 것으로써, ±20mV 이내 이면, 응집이 일어나고, 그 밖의 지역에서는 분산이 일어나는 것임을 알 수 있는 측정방법이다. 망간옥사이드가 사용된 용매인 PC에서 혹은 실제 커패시터에서 사용될 전해질인 황산과의 반응에서 균일하게 분산된 상태에서 코팅을 수행하여야 용량에 있어서도 정확한 측정이 가능하며, 재질의 신뢰도가 커질 것으로 예상되어 지기 때문이다.

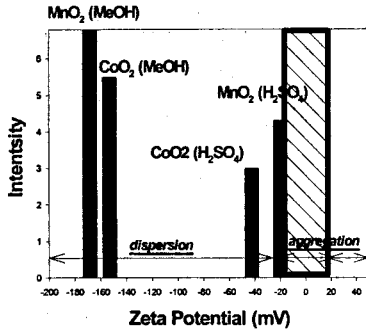


그림 2. 금속 산화물의 ζpotential 측정
Fig. 2. Zeta potential of metal oxides

측정 결과, MnO_x 와 CoO_x 등의 금속산화물은 수용액 뿐만 아니라, 유기 계에서도 다른 계면활성제 없이 잘 분산될 수 있음을 확인하였다.

2.4 CoO_2 /DAAQ의 전기 화학적 특성

그림 3은 다양한 전극물질을 1M KOH 전해질에서 CV(Cyclic voltammograms)를 측정하였다.

전위범위는 -100~1100mV의 구간에서 주사속도는 10mV/s로 측정 조건을 주었다. DAAQ와 CoO_2 를 합성한 전극 물질이 집전체인 Carbon Paper와 도전체인 Carbon Paste의 background에 가까운 낮은 용량을 보였다. 이것은 4M의 H_2SO_4 의 전해질에서 DAAQ가 활성인 것을 고려할 때, DAAQ가 CoO_2 에 잘 코팅이 되었다는 것을 확인할 수 있었다.

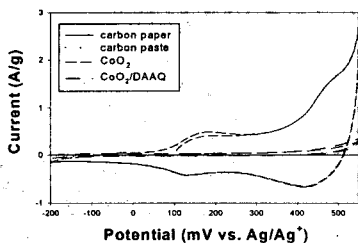


그림 3. CoO_2 -DAAQ 전극의 전해질에 따른 CV 변화 (1M KOH)
Fig 3. CV curve changes by different electrolyte (a: 1M KOH)

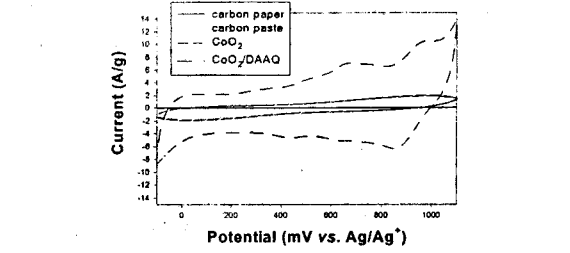


그림 4. CoO_2 -DAAQ 전극의 전해질에 따른 CV 변화 (4M H_2SO_4)
Fig 4. CV curve changes by different electrolyte (4M H_2SO_4)

그림 3과 4는 1M KOH와 4M H_2SO_4 의 전해질에서 CV를 측정하였다. 그림3과 4를 비교했을 때 1M KOH 전해질에서 보다 4M H_2SO_4 의 전해질에서 전기 화학적 특성이 더 우수함을 볼 수 있다. 이는 참고문헌[2]의 결과와 동일한 것이다.

2.5 MnO_2 /DAAQ의 전기 화학적 특성

MnO_2 -DAAQ를 다른 전극과 함께 황산의 전해질에서 CV를 측정하였다. Mn은 매장량이 풍부하고 매우 저렴하며 독성이 없어 공업용으로도 용용이 가능하다. 그림 5에서 보듯이 MnO_2 -DAAQ가 전기 화학적으로 우수한 특성을 나타내고 있다. 기존의 금속산화물에 비해서 전도성 고분자 물질인 DAAQ를 코팅하였을 때 좋은 반응을 보이고 있다.

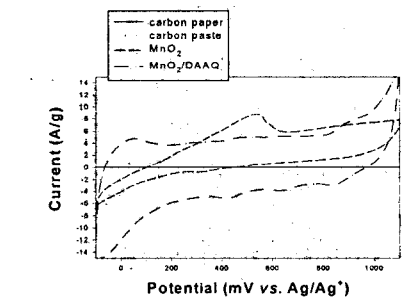


그림 5. MnO_2 /DAAQ 전극의 CV 변화
Fig. 5. CV curve changes of MnO_2 -DAAQ electrode

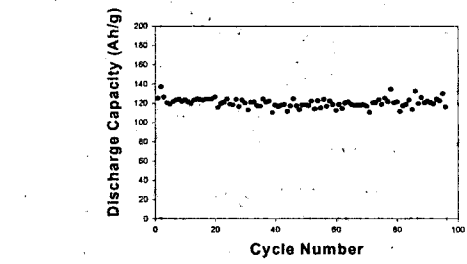


그림 6. 충·방전 Cycle에 따른 DAAQ- MnO_2 전극의 용량 변화
Fig. 6. Capacity changes of DAAQ- MnO_2 by charge-discharge cycles

또한 그림 6과 같이 0.9V의 구동전압 범위에서 100 cycle의 충·방전 용량이 매우 우수하고 안정적이다.

2.6 주사속도에 따른 복합전극들의 전기 화학적 특성
 제조된 복합전극들을 4M H₂SO₄에서 주사속도에 따라서 power density 변화를 알기 위해 -10~1100mV에서 다양한 주사속도에 따른 산화·환원거동을 관찰하였다. 산화·환원의 전위 shift가 일어나지 않고 MnO₂-DAAQ 전극이 매우 우수한 전기 화학적 성질을 가지고 있음을 확인하였다. 이러한 결과를 주사속도에 따른 용량변화를 그림 7과 8에 나타내었다.

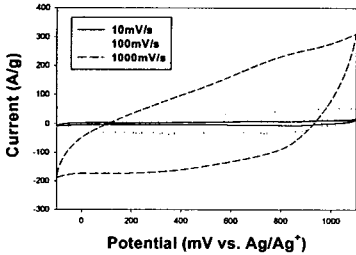


그림 7. 주사속도에 따른 CV 변화 (CoO₂-DAAQ)
 Fig. 7. CV curve changes by various scan rate (CoO₂-DAAQ)

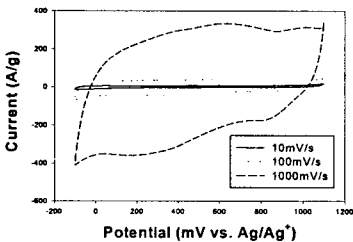


그림 8. 주사속도에 따른 CV 변화 (MnO₂-DAAQ)
 Fig. 8. CV curve changes by various scan rate (MnO₂-DAAQ)

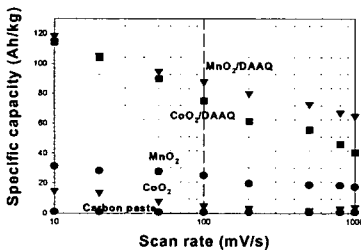


그림 9. 주사속도에 따른 전극물질들의 용량 비교
 Fig. 9. Capacity comparative of electrode materials by various scan rate

전체적으로 4M H₂SO₄에서 주사속도에 따라서 용량을 비교하면 그림 9과 같다. 비교적 MnO₂-DAAQ에서 우수한 특성을 보이고 있다. DAAQ 고분자 물질을 코팅시키지 않은 금속 산화물에 비해서 코팅된 금속산화물이 좋은 전기화학적 특성이 나타났다.

3. 결 론

본 연구는 금속산화물과 전도성고분자의 단점을 보완하고, 각각의 우수한 전기 화학적 성질을 향상시키고자 hybride 개념에서 연구되었다. 위와 같은 연구 결과로부

터 본 연구에서 제조된 복합전극들이 기존의 전극 용량의 5배에 가까운 매우 우수한 용량 (120Ah/kg)을 가지며, 고출력의 방전에서도 용량 감소가 없음을 확인하였다. 본 연구는 나노 복합재료에 대한 기초적인 연구이므로, 파워밀도 뿐만 아니라, 에너지밀도를 더욱 향상시키기 위한 연구방향으로 진행되어야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단 2001년도 학술진흥사업 에너지 절약분야의 연구비 지원(관리번호: 2001-E-EL03-P-02) 및 한국과학재단의 국제 공동연구지원에 의한 동경농공대학의 K. Naoi 교수 연구실과의 공동연구에 의해 수행되었습니다.

[참 고 문 헌]

- [1] 이희우, 김한주, 김성호, 박수길, "Supercapacitor용 CoOx ambigle의 전해질에 따른 전기화학적 특성", 한국전기전자재료학회 2001년도 하계 학술대회 논문집, Vol. 2, No. 2, pp749-752
- [2] S. Suematsu and K. Naoi, "Quinone-introduced oligpmeric supramolecule for supercapacitor", *Journal of Power Sources*, Vol. 97-98, pp. 816-818, 2001.
- [3] D. A. Evans, in: Proceedings of the Fifth International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Florida Educatinal Seminars Inc., 1995
- [4] T. Y. Chang, X. Wang, D. A. Evans, S. L. Robinson, J. P. Zheng, *J. Power Sources* 110 (2002) 138-143
- [5] H. J. Kim, S. G. Park, *Electrochemistry*, 69 (2001),