

나노복합산화물 전극의 제조 및 슈퍼커패시터로서의 응용

Preparation of nano composite metal-oxide electrode and its application for supercapacitor

김홍일*, 이주원**, 김상길**, 육경창**, 박수길*

(Hong-il Kim*, Ju-won Lee**, ang-Gil Kim**, Gyung-Chang Yuk**, Soo-Gil Park*)

Abstract

Electrochemical capacitors are becoming attractive energy storage systems particularly for applications involving high power requirements such as hybrid systems consisting of batteries and electrochemical capacitors for electric vehicle propulsion. Both of amorphous cobalt oxide and manganese dioxide were prepared by sol-gel process reported in our previous work. Nanostructured supramolecular oligomer of 1,5-diaminoanthraquinone(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

Key Words : Supercapacitor, DAAQ, Nanostructure, Composite electrode, MnO₂

1. 서론

최근 산업화가 고도화되어지고 정보통신 산업이 발달함에 따라서 그에 따른 휴대용 전화나 전기자동차 그리고 노트북 컴퓨터 등 많은 고출력 에너지를 요구하는 고성능 휴대용 전원장치에 대한 관심이 고조되고 있다. 이러한 사회적 요구에 따라서 고출력 슈퍼커패시터(super capacitor)에 관한 연구

가 탄소계, 금속산화물계, 전도성 고분자 계를 사용하여 활발히 진행되어지고 있지만, 탄소계 만이 EDLC로 상업화에 성공하여 제작되고 있다. 금속산화물을 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 연구되어 지고 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.

* 충북대학교 공업화학과
(청주시 흥덕구 개신동 산 48,
Fax: 043-273-8221
E-mail : khil007@hanmail.net)

** 성남전자공업

2. 실험

2.1 MnO₂/DAAQ, CoO₂/DAAQ 합성

본 연구에 사용된 시약은 다음과 같다.

DAAQ(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.

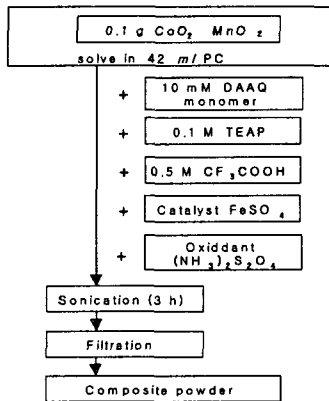


그림 1. MnO₂, CoO₂와 DAAQ의 합성 방법

Fig. 1. Synthesis of MnO₂-DAAQ, CoO₂-DAAQ

2.2 작업(Test) 전극제조

위와 같이 제조된 MnO₂-DAAQ 분말을 전극활물질로 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 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 potential 측정

나노수준의 망간옥사이드를 DAAQ로 균일하게 코팅하기 위해서는 용매와의 분산성을 연구할 필요가 있어, 표면 ζpotential을 측정하였다. ζpotential은 각 물질의 표면 전위를 나타내는 것으로서, ±20mV이내 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.

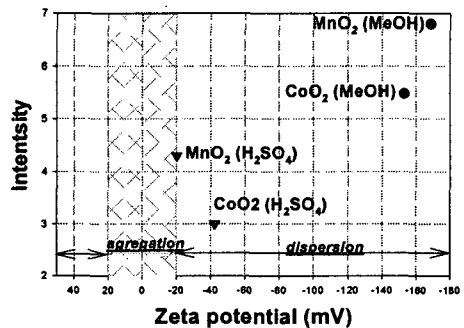


그림 2. 금속 산화물의 ζpotential 측정

Fig. 2. Zeta potential of metal oxides

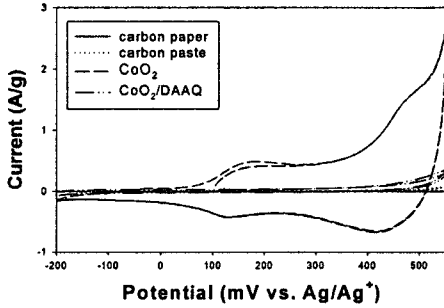
측정 결과, MnO_x와 CoO_x 등의 금속산화물은 수용액뿐만 아니라, 유기 계에서도 다른 계면활성제 없이 잘 분산될 수 있음을 확인하였다.

3.2 CoO₂/DAAQ의 전기 화학적 특성

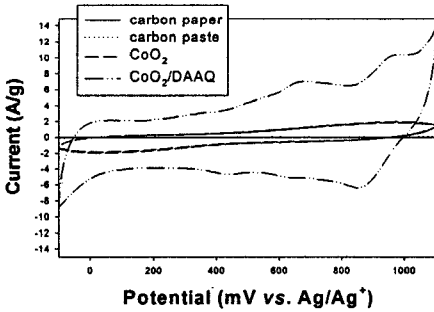
그림 3은 다양한 전극물질을 1M KOH 전해질에서 CV(Cyclic voltammograms)를 측정한 것이다.

전위범위는 -100~1100mV의 구간에서 주사속도는 10mV/s로 측정 조건을 주었다. DAAQ와 CoO₂를 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.



(a)



(b)

그림 3. CoO_2 -DAAQ 전극의 전해질에 따른 CV 변화 (a: 1M KOH, b: 4M H_2SO_4)

Fig 3. CV curve changes by different electrolyte (a: 1M KOH, b: 4M H_2SO_4)

그림 4는 1M KOH와 4M H_2SO_4 의 전해질에서 CV를 측정된 것이다. (a)와 (b)를 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.

3.3 MnO_2 /DAAQ의 전기 화학적 특성

MnO_2 -DAAQ를 다른 전극과 함께 황산의 전해질에서 CV를 측정하였다. MnO_x 는 매장량이 풍부하고 매우 저렴하며 독성이 없어 공업용으로서의 응용이 가능하다. 그림 4에서 보듯이 MnO_2 -DAAQ

가 전기 화학적으로 우수한 특성을 나타내고 있다.

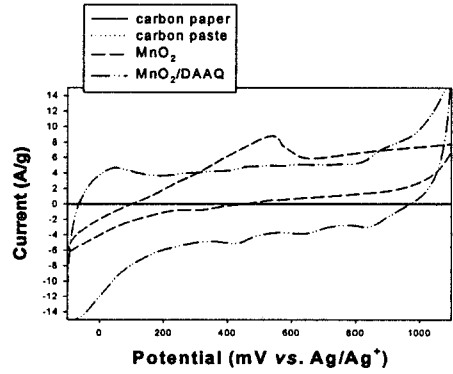


그림 4. MnO_2 /DAAQ 전극의 CV 변화

Fig. 4. CV curve changes of MnO_2 -DAAQ electrode

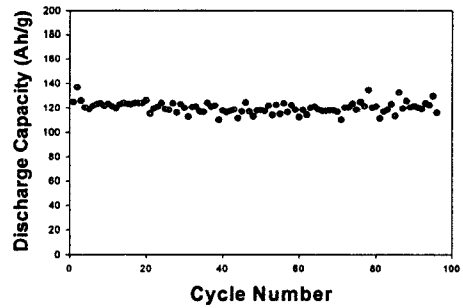


그림 5. 충·방전 Cycle에 따른 DAAQ- MnO_2 전극의 용량 변화

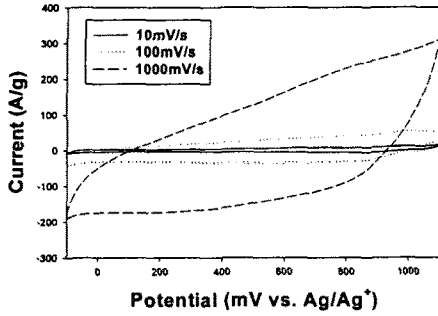
Fig. 5. Capacity changes of DAAQ- MnO_2 by charge-discharge cycles

또한 그림 5와 같이 0.9V의 구동전압 범위에서 100 cycle의 충·방전 용량이 매우 우수하고 안정적이다.

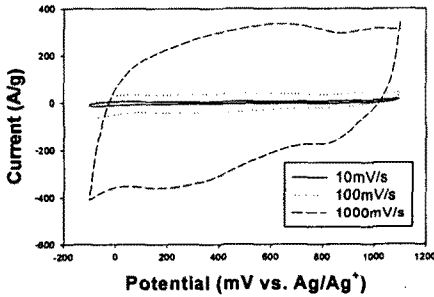
3.4 주사속도에 따른 복합전극들의 전기 화학적 특성

제조된 복합전극들을 4M H_2SO_4 에서 주사속도에 따라서 power density 변화를 알기 위해 -10~1100mV에서 다양한 주사속도에 따른 산화·환원 거동을 관찰하였다. 산화·환원의 전위 shift가 일어나지 않고 MnO_2 -DAAQ 전극이 매우 우수한 전기 화학적 성질을 가지고 있음을 확인하였다. 이러

한 결과를 주사속도에 따른 용량변화를 그림 6에 나타내었다.



(a)



(b)

그림 6. 주사속도에 따른 CV 변화
(a: CoO₂-DAAQ, b: MnO₂-DAAQ)
Fig. 6. CV curve changes by various scan rate (a: CoO₂-DAAQ, b: MnO₂-DAAQ)

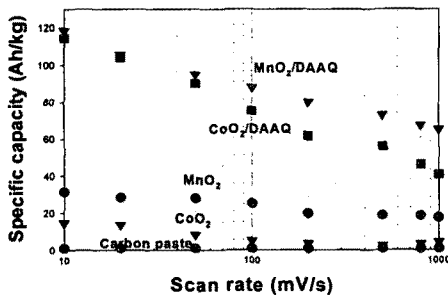


그림 7. 주사속도에 따른 전극물질들의 용량 비교
Fig. 7. Capacity comparative of electrode

materials by various scan rate
전체적으로 4M H₂SO₄에서 주사속도에 따라서 용량을 비교하면 그림 7과 같다.

4. 결론

본 연구는 금속산화물과 전도성고분자의 단점을 보완하고, 각각의 우수한 전기 화학적 성질을 향상시키고자 hybriide 개념에서 연구되었다. 위와 같은 연구 결과로부터 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 진행되어야만 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단의 2001년도 학술진흥 사업 에너지 절약분야의 연구비 지원(관리번호: 2001-E-EL03-P-02) 및 한국과학재단의 국제 공동 연구지원에 의한 동경농공대학의 K. Naoi 교수 연구실과의 공동연구에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] 이희우, 김한주, 김성호, 박수길 "Supercapacitor 용 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.