

슈퍼커패시터용 DAAQ/CNFs 전극의 전기화학적 특성

김홍일, 최원경*, 박수길

충북대학교, 한양대학교

Electrochemical Characteristics of DAAQ/CNFs electrode for Supercapacitor

Hong-Il Kim, Weon-Kyung Choi*, Soo-Gil Park

Chungbuk National Univ., Hanyang Univ.*

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. A new type electric double layer capacitor (EDLC) was constructed by using carbon nanofibers (CNFs) and DAAQ(1,5-diaminoanthraquinone) electrode. Carbonaceous materials are found in variety forms such as graphite, diamond, carbon fibers etc. While all the carbon nanofibers include impurities such as amorphous carbon, nanoparticles, catalytic metals and incompletely grown carbons. We have eliminated of Ni particles and some carbonaceous particles in nitric acid. Nitric acid treated CNFs could be covered with very thin DAAQ oligomer from the results of CV and TG analyses and SEM images. DAAQ oligomer film exhibited a specific capacity as 45-50 Ah/kg in 4M H₂SO₄. We established process parameters of the technique for the formation of nano-structured materials. Furthermore, improved the capacitive properties of the nano structured CNFs electrodes using controlled solution chemistry. As a result, CNFs coated by DAAQ composite electrode showed relatively good electrochemical behaviors in acidic electrolyte system with respect to specific capacity and scan rate dependency

Key Words : EDLC, CNFs, DAAQ, Nanostructure, Composite electrode

1. 서론

고밀도 휴대용 에너지원은 환경친화적인 에너지의 사용에 따른 신에너지 시스템의 요구와 정보화 사회로의 변화에 따라 21세기 선진국가의 필수개발기술로 차세대 과학기술이 해결하여야 할 최우선 과제로 지목되고 있다. 특히 고출력 에너지 저장용 supercapacitor 기술은 전기자동차의 전원, 휴대용 통신기기용 전원, 군사/우주항공용으로 요구되는 고출력, 고효율, 고속충전, 장수명의 장점을 모두 갖추고 있어 일본과 미국에서는 21세기 첨단 산업 분야의 핵심기반부품으로서 개발이 진행되고 있다. 이러한 사회적 요구에 따라서 고출력 슈퍼커패시터(supercapacitor)에 관한 연구가 탄소계, 금속산화물계, 전도성 고분자 계를 사용하여 활발히

진행되어지고 있지만, 탄소계 만이 EDLC로 상업화에 성공하여 제작되고 있다. 기존의 커패시터는 파워 밀도에 비하여 전기 화학적 용량이 부족하다. 이를 보완하고 성능이 뛰어난 전극을 만드는 것이 필요하다. 이를 충족시켜주는 물질인 전도성 고분자를 이용한 전극의 제조에 관한 연구가 최근 세계곳곳에서 동시적으로 개발되고 있다. 전도성 고분자를 이용한 커패시터의 개발은 기존의 커패시터보다도 파워 밀도가 높고 에너지 밀도도 비교적 높은 편이다. 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 연구되어 지고 있다.

본 연구에서는 EDLC(Electric Double Layer

Capacitors)용 전극 재료로 많이 연구되고 있는 탄소재질을 사용하여 이를 전도성 고분자로 코팅시켜서 재질의 장단점을 보완하고자 하였다. 금속 지지체(Ni)를 질산 처리를 하여 제거하고 전도성 고분자인 DAAQ를 코팅하여 파워밀도 및 에너지 밀도를 향상시키며, 또한 사이클 성능을 개선 슈퍼커패시터에 응용하고자 하였다.

2. 실험

2.1 CNFs의 제조

CNFs는 TCVD(Thermal Chemical Vapor Deposition)에 의해 제조하였다. Ni 촉매를 지지체로 사용하여 C₂H₂가스를 고온에서 분해시켜서 생성되는 탄소물질들을 촉매 위에 성장시켰다. 제조 후 HNO₃ 처리를 하여 Ni 촉매를 제거하여 순수한 Spiral형태의 탄소나노섬유를 얻었다. 그림 1에 제조 과정을 나타내었다.

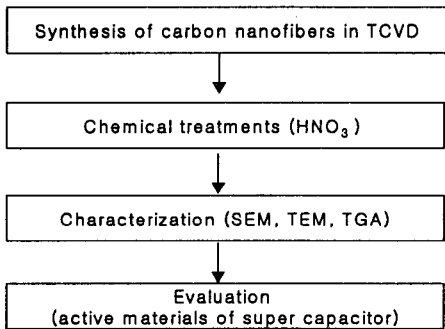


그림 1. CNFs 제조방법.

2.2 CNFs-DAAQ 전극의 제조

본 연구에 사용된 시약은 다음과 같다. DAAQ(Aldrich, Co. 99%), (NH₄)₂S₂O₈(Ammonium persulfate, Aldrich, Co.)을 사용하였다. 제조된 탄소나노섬유를 0.1M H₂SO₄에 분산시킨 후 DAAQ monomer를 넣고 Sonication을 시킨다. 이와 같은 실험방법을 그림 2에 정리하였다

2.3 작업(Test) 전극제조

위와 같이 제조된 CNF-DAAQ 분말을 전극활물질로 사용하고, NMP(N-Methylpyrrolidone)의 용액에 균일하게 분산을 시켰다. 분산된 용액을 집전체인 carbon plate 또는 carbon paper 위에 반

응 면적 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 망울 Counter 전극으로 사용하여 전형적인 Half Cell로 구성하여 전기 화학적인 산화·환원 거동을 고찰하였다.

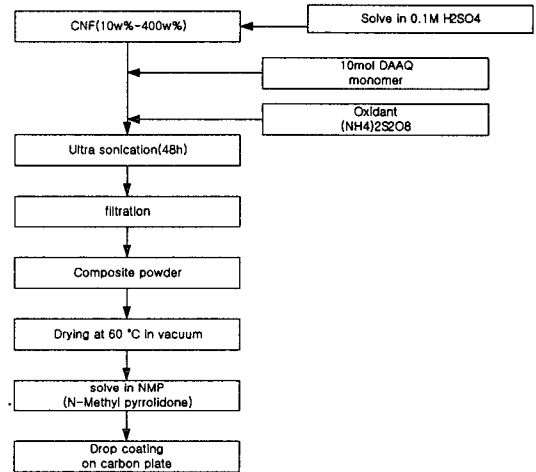


그림 2. CNFs-DAAQ의 제조방법.

3. 결과 및 고찰

3.1 CNFs의 전기화학적 특성

탄소나노섬유를 제조한 후 Ni 촉매를 제거하여 순수한 섬유를 얻었다. 그림 3은 제조된 CNFs의 XRD 패턴이다. Ni 촉매를 제거하기 전의 XRD 패턴에서 Ni 촉매와 Graphite의 피크나 나타남을 확인하였다. 따라서 여기에서 CNFs가 제조되었음을 확인할 수 있었다. 그림 4의 TGA 분석을 통해서 Ni촉매가 제거되었음을 확인하였다. 또한 처리 전에는 Ni촉매가 산화하는 현상을 확인하였으나 처리 후에는 이러한 현상이 나타나지 않음으로써 촉매가 제거되었음을 확인할 수 있었다.

따라서 이렇게 제거된 탄소나노섬유는 그림 5에서와 같이 좋은 전기화학적 특성을 보이고 있다.

제조된 CNFs를 4M H₂SO₄에서 주사속도에 따라서 power density 변화를 알기 위해 -800~800mV에서 다양한 주사속도에 따른 산화·환원거동을

관찰하였다. CV(Cyclic voltammograms)에서 산화·환원의 전위 shift가 일어나지 않고 CNFs 전극이 우수한 전기 화학적 성질을 가지고 있음을 확인하였다.

제조된 CNFs를 사용하여 이를 이용하여 전도성 고분자 물질인 DAAQ와 합성을 하였다. 또한 형태도 Spiral 모형을 갖고 있음을 그림 6의 TEM 사진에서 확인하였다.

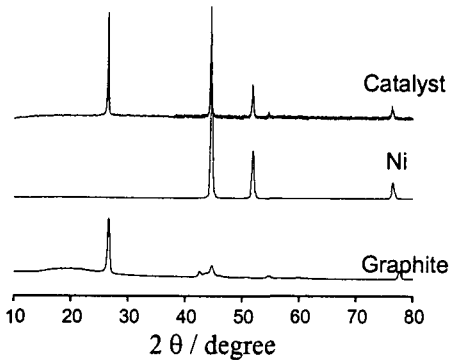


그림 3. 제조된 CNFs의 XRD 패턴

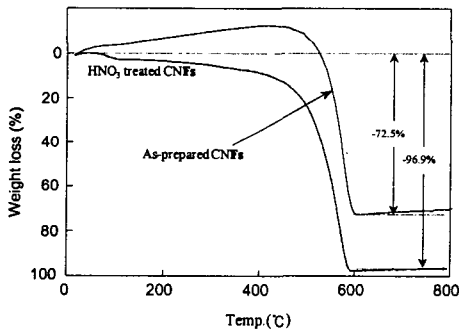


그림 4. CNFs의 HNO₃ 처리 전과 후의 TGA 변화

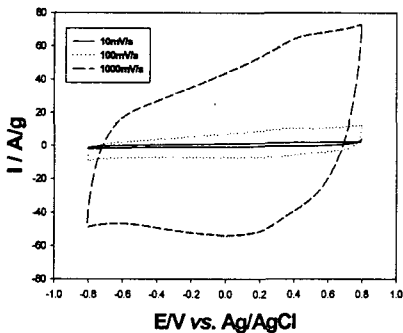


그림 5. CNFs 전극의 CV 변화.



그림 6. CNFs의 TEM 사진.

3.2 CNFs/DAAQ의 합성

CNFs와 DAAQ를 합성하여 전기 화학적인 시너지 효과(Synergistic Effect)를 얻고자 하였다.

CNFs주위에 DAAQ가 코팅되어졌음을 그림 7에서 확인할 수 있었으며 또한 TGA 변화를 통해서 코팅이 이루어 졌음을 그림 8에서 확인할 수 있었다. 그러나 그림 8에서 CNFs/DAAQ의 질량이 감소하는데 CNFs에서 감소하는 현상과는 달리 질량이 감소하지 않음을 확인하였다. 이것은 불순물이 남아 있어서 생기는 현상으로 판단이 되지만 이러한 현상에 대한 연구가 좀 더 진행되어야만 한다.

3.3 CNFs-DAAQ의 전기화학적 특성

그림 9과 10에서 DAAQ와 CNFs의 전기화학적 특성이 4M H₂SO₄에서 좋은 특성을 보이고 있음을 확인할 수 있다.

그림 9에서 CNFs/DAAQ 전극의 전기화학적 특성이 합성하기 전의 물질보다 전기화학적 특성이 낮은 것을 확인하였다. 이는 불순물이나 아님 합성 과정에서 다른 원인이 생긴 것으로 판단이 된다. 처음 실험의 목적과는 달리 나타나는 현상에 대해서 많은 검토가 이루어져야 할 것이다. 그림 10에서는 전기화학적 특성이 매우 낮음을 확인하였다. DAAQ monomer는 산성 수용액에서 활성을 띄기 때문에 두 그래프를 비교해가며 연구가 진행되어야 할 것이다.

4. 결론

본 연구는 탄소재질과 전도성고분자의 단점을 보완하고, 각각의 우수한 전기 화학적 성질을 향상 시키고자 hybride 개념에서 연구되었다. 그러나 본 연구의 목적과는 다른 현상을 보였다. 전기 화학적 커패시터로 응용하기 위해서는 파워밀도 뿐만 아니라, 에너지밀도를 더욱 향상시키기 위한 연구방향으로 진행되어야만 할 것이다.

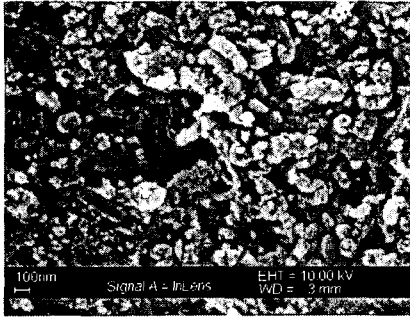


그림 7. CNFs/DAAQ의 SEM 사진.

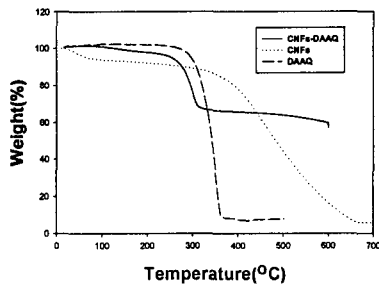


그림 8. CNFs 와 DAAQ 그리고 CNFs/DAAQ 의 TGA 변화.

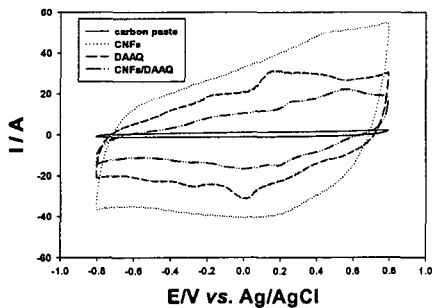


그림 9. CNFs 와 DAAQ 그리고 CNFs/DAAQ 의 CV 변화 (4M H₂SO₄).

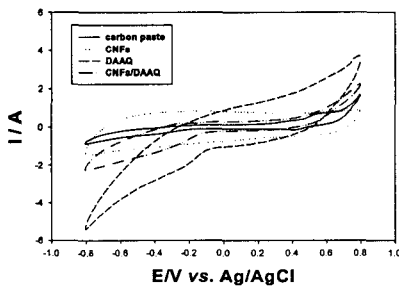


그림 10. CNFs 와 DAAQ 그리고 CNFs/DAAQ 의 CV 변화 (1M KOH).

감사의 글

본 연구는 동경농공대학의 K. Naoi 교수 연구실과 북해도 대학과의 공동연구에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] 이회우, 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] Han-Joo Kim, Soo-Gil Park "Electrochemical Characteristics of Cobalt Oxide Electrode for Supercapacitor", Electrochemistry, Vol. 69, No 11, pp54-58 (2001)