

나노 탄소재료를 이용한 에너지 저장형 슈퍼커패시터용 전극 제조

황성익, 최원경, Toshiyuki Momma*, Tetsuya Osaka*, 박수길

충북대학교 공업화학과, Waseda University*

The study of electrode for energy storing at supercapacitor system using nano carbon fiber material

Hwang Sung-Ik, Choi Won-Kyung, , Toshiyuki Momma*, Tetsuya Osaka*, and Soo-Gil Park

Dept. of Ind. Chem. Eng., Chungbuk Nat'l Univ., Korea

*Major in Applied. Chem., Graduate School of Sci. and Eng., Waseda Univ., Japan

Abstract

In recent years, the supercapacitor and hybrid capacitor have related with substitutional energy source focused of many scientists because of their usage in power sources for electric vehicles, computers and other electric devices. The storage energy of electrical charge is based on electrostatic interactions in the electric double layer at the electrode/electrolyte interface, resulting in high rate capability and long cycle performance compared with batteries based on Faradaic electrode reactions. So we have been considered to carbon nanofibers as the ideal material for supercapacitors due to their high utilization of specific surface area, good conductivity, chemical stability and other advantages. In this work, we aimed to find out that the capacitance have increased because of electrochemical capacitance to provide by carbon nanofibers. Also carbon nanofibers based on chemical method and water treatment have been resulted larger capacitances and also exhibit better electrochemical behaviors about 15% than before of nontreated state. And also optical observations with treated and nontreated carbon nanofibers discussed by the TEM, SEM, EDX, BET works and specific surface area analyzer. Their results also focused on the surface area of electrode and electrical capacitance was also improved by the effect of surface treatments.

Key Words : supercapacitor, hybrid capacitor, specific surface area analyzer

1. 서 론

최근 많은 연구 중에 있는 슈퍼커패시터는 기존의 커패시터보다 더 많은 정전용량을 저장 할 수 있어 기존의 상용화된 충방전이 가능한 이차리튬 배터리를 대체하거나 보완 할 수 있는 에너지저장 장치로 사용된다. 가장 많이 사용되고 있는 충방전이 수월한 에너지저장 장치인 배터리는 작은 부피와 증량으로 상당히 많은 에너지를 저장할 수 있으며, 여러 용도에서 적당한 출력을 낼 수 있어서 널리 사용하나 저장 특성 및 사이클 수명이 낮은 단점

을 가지고 있다. 이러한 사용상의 문제점들을 개선 하기 위하여 여러 가지 방안들이 도출되어왔다. 그 중에 특히 대중화된 충방전 이차전지는 장시간 사용이나 장수명의 충방전을 위해서는 한계성을 표시하였다. 특히 전자산업의 사용량의 급증가로 대용량의 배터리는 계속 요구되어져 왔고 이들을 장시간 사용하는데의 한계를 극복하기위한 재질개선 및 가공등의 연구가 최근들어 각국의 학술연구의 중심과제가 되어왔다. 특히 최첨단 전자제품에는 현재의 충방전 이차전지로는 출력도가 낮기 때문에 고출력을 필요로 하는 전자제품 등에서는 사용하기 힘들다. 이에 대체에너지 방법으로 에너지밀도와 파워밀도가 높은 에너지저장 매체를 고려중에

콘덴서에서 기인한 커패시터의 연구가 시작되었고, 수십만번의 충방전특성을 가진 슈퍼커패시터의 개발이 가장 중요과제로 대두되어왔다. 특히 슈퍼커패시터는 기존의 전지에 반해 에너지저장 능력이 배터리에 뒤쳐질 뿐 출력밀도와 사이클 수명 등이 매우 우수해서 연구가 많이 진행 중이다. 현재의 슈퍼커패시터는 에너지 저장 능력을 향상시키기 위해서 여러 방향으로 연구가 많이 이루어지고 있다. 현재의 슈퍼커패시터에서는 금속산화물의 재료로 pseudocapacitor를 많이 사용하고 있다. 금속산화물의 직접산화환원반응을 통하여 전하를 축적하여 사용하는 pseudocapacitor는 재료를 루테튬을 많이 쓰고 있다. 현재 사용 중인 루테튬이 고가이고 유독물질이어서 많이 사용하기에는 한계가 있다. 이런 단점을 보완 할 수 있는 것으로 현재 탄소를 이용한 전기이중층 커패시터가 연구되어 지고 있다. 탄소재료는 금속산화물보다 안정하고 값도 저렴하나 정전용량이 금속산화물보다는 많이 떨어진다. 그러므로 본 연구에서는 전기이중층 커패시터의 에너지 저장능력 향상을 목표로 하여 기존의 전극물질보다 비표면적이 우수한 탄소나노섬유를 도입하여 전극물질로 사용하고자 시도하였고, 또한 탄소나노섬유의 용량개선 및 전기화학적 특성을 향상시키고자 화학적 처리를 병행하여 검토하였다.

2. 실험

2.1 화학적 처리

이 실험은 탄소나노섬유를 실험실에서 임의로 만든 화학물질로 처리를 하였다. 처리는 수용액으로 만들어서 각각의 농도 별로 시간의 변화에 따라서 탄소나노섬유를 처리하였다. 모든실험에는 반응을 신속히 하기위하여 초음파처리도 병행하였다. 이러한 처리후 다시 증류수로 세척하고, 그후 90도 이상의 온도에서 24시간 건조를 하였다. 최종 처리된 물질의 전기적 및 전기화학적 특성을 확인하고자 삼산전극구조를 이용하여 정전위측정을 행하였고, 물질의 전기적특성을 전기화학적반응으로 해석하였다. 또한 표면분석을위하여 FT-IR, XRD등으로 검토하였고 물질의 표면상태를 확인하고자 농도별 pH별 물리적처리법등으로도 그용량의 차이를 검토하였다..

2.2 기기분석

이 실험에서 제조한 탄소나노섬유가 나노섬유인지를 확인하기 위해서 전자현미경을 통해서 확인한다. 그리고 화학적 처리를 해서 이 연구에 사용한 전극활물질의 어떠한 변화들이 있는지를 알아보기 위해서 비표면적을 제기위해서 BET를 측정하였고, 유기물의 여부를 확인하기위해서 FT-IR으로 확인하였고, 열분석 및 XRD를 통해서 물질의 다른 어떤 변화가 있는지를 확인하였다.

2.3 전기화학적 특성

처리한 활물질을 PVDF를 접착제로 하여 전극을 만든다. 이 때 전극의 전기적 특성을 더 좋게 하기 위해서 도전체를 함께 넣어서 전극을 제조한다. 전극은 활물질과 도전체를 접착제로 슬러리 상태로 만들어서 Ni-mesh에 도포해서 이 것을 건조한다. 이렇게 만들어진 전극을 CV를 통해서 전기화학적 특성을 보았다. 주사속도는 50mV/s로 전압범위는 -0.4V에서 0.4V사이에서 측정하였고, 전해질은 1M KOH 수용액에서 실험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

이 실험을 통해서 탄소나노섬유에 어떤 변화가 있는지 보기 위해서 SEM, TEM을 통해서 구조를 보았다. 그림1와 2에서 보이는 것처럼 SEM, TEM image로는 변화를 알 수가 없었다. 처음 생각으로는 화학처리를 한 탄소 나노섬유가 더 굵어 질 줄 알았는데 이 SEM, TEM image로는 확인 할 수 없었다.

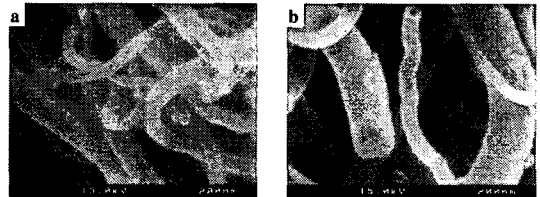


Fig. 1 CNFs and treated CNFs were SEM imige. (a) before chemistry treatment, (b) after chemistry treatment

탄소나노섬유에 화학처리를 통해서 탄소나노섬유 표면에 코팅이 되었는지, 아니면 탄소 나노 섬유의 구조적으로 다른 변화가 있을 것이라 생각을 했는데 그림 1의 SEM image자료처럼 화학처리 전(a)과 화학처리 후(b)에 차이가 없었음을 알 수가 있다. 이것은 TEM image를 통해서 보면 확실히 알 수 있다. 그리고 이 SEM, TEM image로 이들은 물리적으로는 변화가 없음을 알 수 있다.

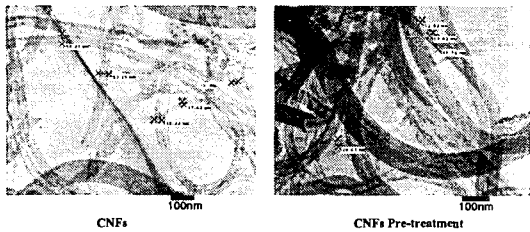


Fig. 2 CNFs and treated CNFs were TEM imige

그러면 이 물질을 좀 더 자세하게 분석하기 위해서 XRD(X-ray diffication)를 통해서 분석을 하였다. 그림 3에서 탄소 나노 섬유의 구조가 화학적 처리한 것과 하지 않은 것이 많이 변해 있음을 알 수 있다.

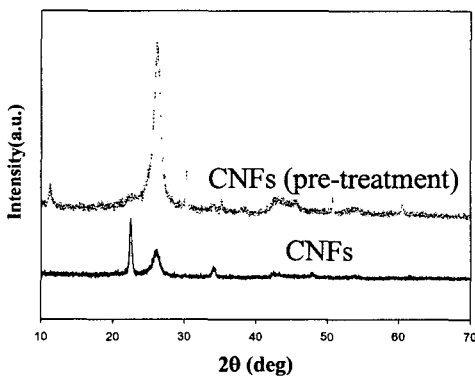


Fig 3. XRD analysis of CNFs

화학적 처리를 한 물질이 탄소 나노섬유와 같이 어떠한 물질이 있는 것으로 생각된다. 실험을 통해서 탄소 나노섬유에 화학물질이 존재하는 것 같다. 즉 실험을 통하여 탄소 나노섬유에 결합이 된 것 같다. 탄소 나노섬유와 같이 어떠한 물질이 함께

존재 하는데 이것이 어떠한 영향을 주는지, 반응을 하는지 정확하게 구별할 방법을 찾아야 하겠지만, 현재로는 이 물질이 탄소 나노섬유와 결합이 된 것 같다. 이것을 그림 4를 보면 조금 더 이해가 빠를 것이다. 열질량 분석을 하였는데, 화학적 처리한 탄소 나노섬유에서는 많은 질량은 아니지만 질량이 줄어 든 것을 볼 수 있다. 이것은 탄소 나노섬유에 유기물질이 합하여 있다는 것을 확인 시켜준다.

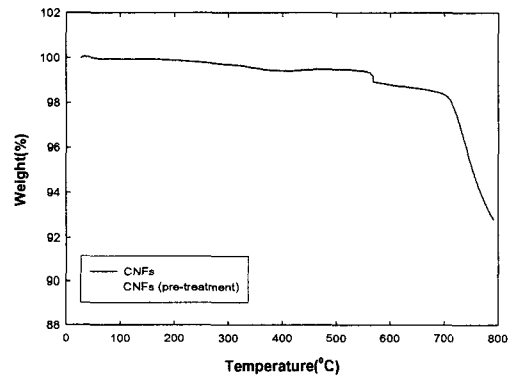


Fig 4. TGA analysis of CNFs

Table 1. BET result

	specific surface area
	analyzer
CNFs	130m ² /g
CNFs (pre-treatment)	137m ² /g

이 표는 실험에 사용된 두 물질의 비표면적을 측정한 결과이다. 비표면적 증가는 비교적 변화가 없다. 아래 그림 5를 보면 전기화학적 특성의 변화가 큰데 비표면적의 영향 아닌 것을 알 수 있다.

이 실험에 사용하는 것이 어떠한 전기화학적 특성을 갖고 있나 보기 위해서 이 것을 순환전압전류법을 통해서 알아 봤다. 우리의 예상대로 화학적 처리한 탄소 나노섬유가 더 좋은 전기화학적 특성을 보여준다.(그림 5) 그래서 이 실험에서 사용한 방법으로 처리한 탄소 나노섬유를 정전용량도 크

게 향상 되었음을 알 수가 있었다. 본 실험에서 화학적으로 처리한 탄소나노섬유가 전기화학적 특성과 비용량이 향상된 것을 알 수 있었다.

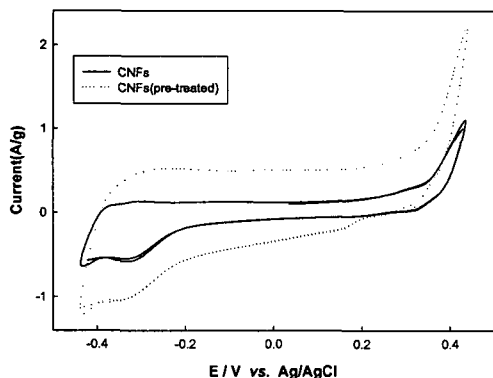


Fig 5. Cyclic Voltammograms of CNFs

4. 결론

화학적 처리를 한 탄소 나노섬유에 유기물이 붙어서 이 것이 전기화학적으로 더 좋은 특징을 보여주고 정전용량 증가에도 많은 영향을 주었다. 그러나 이 실험은 아직 시작에 불과해서 여러 문제점을 해결하여야 한다. 특히 어떠한 유기물질이 이 실험에서 영향을 주고 있고 이 물질이 탄소 나노섬유와는 어떠한 형태로 결합이 되어 있는지 등 여러 의문점이 있다. 또한, 이 실험을 통해서 현재의 산화루테튬을 대체 할 수 있는 정도까지가 아니고 현재는 가능성만 있는 것이기 때문에 더 연구해서 대체물질이 되도록 노력해야 한다. 그래도 이 실험을 통해서 탄소 나노섬유를 슈퍼커패시터에 적용 할 수 있음을 알았다.

감사의 글

본 연구는 한국산업기술재단 2003년도 지역혁신 인력양성사업의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

This work was supported in part by 21st Century COE program "Waseda Univ practical Nano-Chemistry" by MEXT.

참고 문헌

- [1] 김홍일, 최원경, 박수길 "DAAQ가 코팅된 슈퍼커패시터용 CNFs전극 활물질의 제조 및 전기화학적 특성", 한국전기전자재료학회 2004년도 하계 학술대회 논문집, Vol. 5, No. 2, pp1226-1229, 2004
- [2] C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 21-26.
- [3] M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi, *Solid State Ionics* 148 (2002) 493-498.
- [4] T. Nagatomo, O. Omoto, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 2124.
- [5] A. Laforgue, P. Simon, C. Sarrazin, J.-F. Fauvarque, *J. Power Sources* 80 (1999) 142-148.
- [6] A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfeld, J. Ferraris, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 273-287.
- [7] A. Laforgue, P. Simon, J.F. Fauvarque, J.F. Sarrau, P. Lailler, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1130-A1134.
- [8] A. Du Pasquier, A. Laforgue, P. Simon, G.G. Amatucci, J.-F. Fauvarque, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A302-A306.
- [9] A. Laforgue, P. Simon, J.-F. Fauvarque, *Synth. Metals* 123 (2001) 311-319.
- [10] A. Di Fabio, A. Giorgi, M. Mastragostino, F. Soavi, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A845-A850.
- [11] A. Du Pasquier, I. Plitz, J. Gural, S. Menocal, G. Amatucci, *J. Power Sources* 113 (2003) 62-71.