

울트라 커패시터용 Metal Oxide/MWNTs의 특성과 전기화학적 성능

신정균, 박수길*
충북대학교 공업화학과

Characteristics and electrochemical performance of Metal Oxide/MWNTs/nano-composites for ultra capacitor

Jeong-Gyun Shin, Soo-Gil Park*

Department of Industrial Engineering Chemistry, Chungbuk National University

Abstract - Cobalt oxide was composite with MWNT to attain cycle stable by chemical method. We have been considered CoOx is the ideal material for high energy density electrochemical capacitor due to pseudo capacitor reaction. In this study we found that decrease in resistance due to composite MWNT. Also CoOx/MWNT composite material have resulted larger capacitance and exhibits better electrochemical behavior. The structural feature was investigated by using SEM. The CoOx/MWNT composite is not only a promising ultracapacitor material for energy storages but also has a good possibility because of its great capacitive properties, simple preparation and low cost.

1. 서 론

전기 화학 커패시터 혹은 울트라 커패시터로 잘 알려진 장치는 2차 전지에 비해 월등히 높은 파워 밀도와 긴 사이클 수명으로 현대 사회에서 큰 주목을 받고 있다. 특히 휴대용 전자기기의 발달로 인하여 이 장치의 높은 구현성에 대한 개발의 시급성은 더욱 가속되고 있다. 전극 물질의 메커니즘에 따라 울트라 커패시터는 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 그 중 하나는 전극 물질의 표면적과 전해질과의 접촉성에 기인하는 전기 이중층을 이용하는 Electric double-layer capacitor (EDLCs)이다. 이 커패시터의 경우, 높은 비표면적과 낮은 가격 그리고 높은 내구성이 요구 되므로 carbon blacks, glassy carbons, activated carbons, meso carbon micro beads, carbon nanofibers, carbon nanotubes 등의 탄소 물질들이 활물질로서 주로 사용된다. 그러나 전극 물질의 표면적만을 이용하기 때문에 축전량에 한계가 있는 약점이 있다. 또 다른 하나는 무정형 금속 산화물이나 전도성 고분자를 전극 물질로 사용하는 Pseudo capacitor이다. 이것은 이차 전지와 유사한 에너지 저장 메커니즘을 보이나 가역적인 2차원적 반응이라는 점에 배터리와 구별된다. 이 종류의 커패시터 활물질에서 특히 ruthenium oxides는 높은 비 축전 용량과 넓은 포텐셜 범위등 가장 우수한 전기화학적 특성을 나타내는 물질로 평가 받고 있다. 그러나 이 물질의 비싼 가격은 전기화학 커패시터의 상용화에 커다란 방해가 되고 있어, 다른 저가의 금속 산화물을 찾는 일이 관건으로 떠오르고 있다. 전이 금속 산화물을 이용한 커패시터 전극의 경우, 같은 Pseudo 커패시터 전극으로서 redox 반응을 이용한다는 점에서 전도성 고분자를 이용한 전극과 메커니즘은 유사하지만, cycle이 진행됨에 따라서 전도성 고분자에서 관찰되는 물질의 붕괴가 일어나지 않음에 따라 우수한 cycle 특성을 보이는 전도성 고분자 보다 우수한 특성을 가지고 있다. 특히 Cobalt Oxide의 경우 전이 금속의 특징인 자성을 잃는 퀴리 온도가 Tc=1396C인 p-type semi conductor이고, 가격이 다른 전이금속 산화물에 비해 저렴한 편인 강점을 가지고 있다. 이러한 코발트 옥사이드 물질은 redox 반응에 기초한 우수한 축전용량을 나타낼 수 있지만 그것의 낮은 전기 전도특성은 코발트 옥사이드의 우수한 축전용량을 방해하는 걸림돌이 되고 있다. 이에 우리는 이번 연구에서 우수한 전기 전도성과 지지체로서 가장 우수한 물리적 특성을 가지고 있는 carbon nanotube를 사용하여 이 부분을 개선해 보고자 하였다.

2. 본 론

2.1 실험

졸-겔 프로세스가 CoOx/MWNT 복합물질을 합성하기 위한 방법으로 사용되었다. CoCl₂, NaOC₂H₅, MWNT을 무수에탄올을 용매로 분산시킨 뒤, 삼구 플라스크에 넣고 각각 상온과 저온에서 3시간 동안 교반시킨 뒤 실온 까지 냉각 시키고, 0.2M 암모니아수를 첨가 한 뒤 24시간 동안 더 반응을 진행 시켰다. 생성물은 필터링 후에 증류수와 에탄올로 수차례 씻어내고 특정온도에서 소성 시켰다. CoOx는 상기과정에서 MWNT를 첨가하지 않고 같은 방식으로 합성하였다.

완성된 활물질은 85%, 도전재로서 Super-p를 10%, 결합제로서 PVdF를 5%로서 NMP에 녹여서 슬러리를 만든 후 carbon paper를 substrate로 사용하여 1*1cm 사이즈로 전극을 구성한 후 1M KOH용액 내에서 전기화학적 평가를 수행하였다.

2.2 결과 및 토론

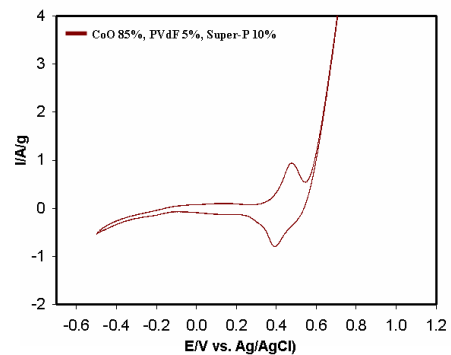


Figure 1. Cyclic voltammogram of CoOx electrode. Cyclic voltammetry was carried out at 10mV/s in the potential range from -0.5 to 1.0V in 1M KOH.

Fig.1.는 CoOx 전극을 -0.5 to 1.0V의 potential 범위에서 10mV/s의 주사속도로 수행한 Cyclic voltammogram을 나타낸다. 비축전량은 $C = (I \cdot \Delta t) / (m \cdot \Delta V)$ 의 공식으로 CV 그래프로부터 계산되었다. I는 방전전류, m은 전극 질량, Δt 는 방전 시간, ΔV 은 전압으로서 계산 되었다. $CoOOH + OH^- \leftrightarrow CoO_2 + H_2O + e^-$ 반응에 따라 0.5V 부근에서 산화 피크, 0.4V 부근에서 환원 피크가 나타나며 이 그래프를 바탕으로 계산된 비축전 용량은 25.4F였다.

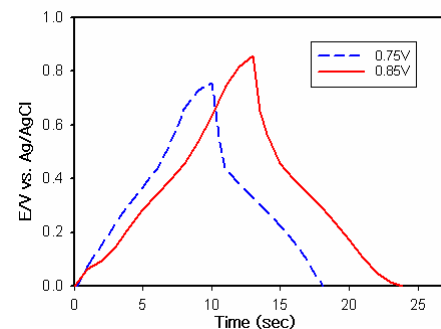


Figure 2. Chronopotentiograms of CoOx electrode in 1M KOH aqueous solution. Potential range: 0.75V, 0.85V, Current density: 2.5mA, Symmetric capacitor

CoOx electrode로 symmetric capacitor를 구성하여 전압범위 0.75V, 0.85V안에서 2.5mA의 총방전 특성을 Fig.2.에 나타내어 봤다. 이를 바탕으로 계산한 비축전량은 0.75V에서 5.52F/g, 0.85V범위에서 6.89F/g으로, full cell 구성에서 얻어진 비축전량은, $1/C = 1/C_1 + 1/C_2$ 로서, 3 cell 측정 방법에 의해 구해진 것에 비해 훨씬 적은 수치가 나타나는 것을 감안해 볼 때 CV로 구해진 것에 비해 1/4 정도의 수치가 나타난 것을 알 수 있다.

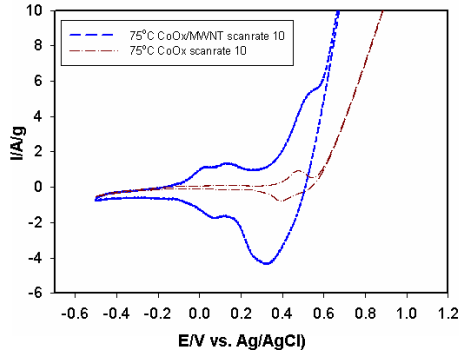


Figure 3. Cyclic voltammogram of CoOx/MWNT electrode. Cyclic voltammetry was carried out at 10mV/s in the potential range from -0.5 to 1.0V in 1M KOH.

Fig.3.는 CoOx/MWNT 전극을 -0.5 to 1.0V 의 potential 범위에서 10mV/s의 주사속도로 수행한 Cyclic voltammogram을 나타낸다. CoOx를 우수한 전기 전도성과 지지체로서 우수한 물리적 특성을 가지고 있는 carbon nanotube위에 코팅시킴으로 더 넓은 전위창을 가진 CV곡선을 나타낼 수 있다. CV를 바탕으로 한 비축전량도 165.9 F/g으로 향상 되었음을 알 수 있었다. 전도성의 향상 이외에도 CoOx가 실제 반응에 기여할 수 있는 meso porous를 바탕으로 한 넓은 비표면적을 가진 CNT matrix 위에 coating됨으로서 반응면적이 훨씬 넓어지고, cycle이 진행됨에 따라 금속전이 커패시터에서 나타날 수 있는 응집현상을 줄여줄 수 있는 것도 넓은 전위창의 이유가 될 수 있다.

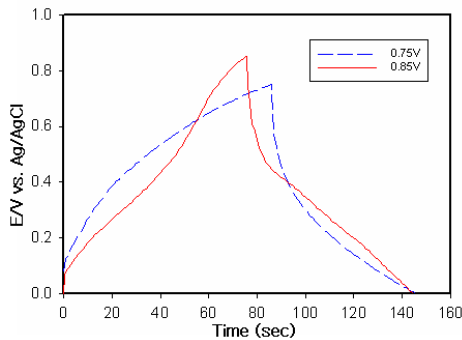


Figure 4. Chronopotentiograms of CoOx/MWNT electrode in 1M KOH aqueous solution. Potential range: 0.75V, 0.85V, Current density: 2.5mA, Symmetric capacitor

CoOx/MWNT electrode로 symmetric capacitor를 구성하여 전압범위 0.75V, 0.85V안에서 2.5mA의 충전전 특성을 Fig.4.에 나타내어 봤다. 이를 바탕으로 계산한 비축전량은 0.75V에서 44.59F/g, 0.85V범위에서 44.17F/g으로 CoOx 전극에 비해 비약적으로 증가한 것을 볼 수 있다. 하지만 충전전 곡선에서 IR drop현상이 관찰되는데 이는, 실험방법 중에 합성온도를 저온으로 하여 coating을 좀 더 균일하게 하고, cell-test 이전에 wetting time을 주어 전극 내부 저항을 좀 더 낮춰 줌으로서 극복할 수 있을 거라고 예상된다.

Table1. Specific capacitance of CoOx and CoOx/MWNTs, Potential range: 0.75V, 0.85V, Current density: 2.5mA, Symmetric capacitor

material	CoOx		CoOx/MWNT	
	0.75V	0.85V	0.75V	0.85V
voltage range				
(Ah/kg)	1.53	1.91	12.38	12.27
(F/g)	5.52	6.89	44.59	44.17

Table1.은 CoOx를 MWNT와 복합물질 구성 전후의 비축전용량을 나타낸다. MWNT와 복합물질 구성후에 축전용량이 비약적으로 증가되었음을 수치상으로 알 수 있다,

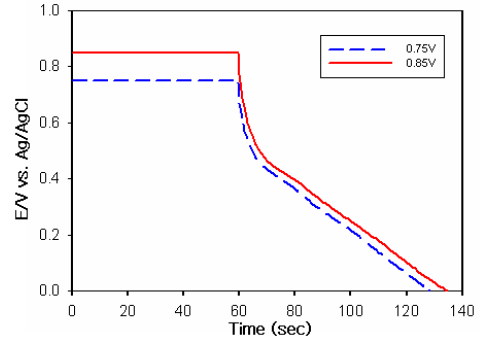


Figure 5. Chronopotentiograms of CoOx/MWNT electrode in 1M KOH aqueous solution. Potential range: 0.75V, 0.85V 1min potential-static charge, Current density: 2.5mA galvanic-static discharge, Symmetric capacitor

전압범위 0.75V, 0.85V안에서 1min 동안 정전압 충전후에 2.5mA으로 정전류 방전하는 방법으로 방법을 달리 하여 비축전량 특성을 평가하여 Fig.5.에 나타내어 보았다. 이를 바탕으로 계산한 비축전량은 0.75V에서 50.07F/g, 0.85V범위에서 48.37F/g으로 역시 CoOx 전극에 비해 비약적으로 증가한 것을 확인 할 수 있었다.

3. 결 론

이 연구는 CoOx를 전기화학 커패시터의 전극 물질로서 사용하기 위해 화학적인 방법으로 MWNT에 복합 물질을 구성하였다. CoOx/MWNT 전극은 순수한 CoOx 전극에 비해 우수한 전기화학적 특성을 나타내었으며 특히 저항 특성 면에서 매우 향상된 특성을 나타내었다. 순수 CoOx 전극이 1M의 KOH 전해질에서 좁은 전위창과 좋지 않은 저항 특성을 나타내는 것에 비해 복합 물질 구성 후 훨씬 넓은 전위창과 향상된 저항 특성을 가짐을 알 수 있었다. CoOx의 저항 특성적인 약점을 보완함에 따라 CoOx/MWNT composite 전극은 좋은 비축전량과 안정성을 가질 뿐 아니라 간단하게 합성이 가능한 가격 경쟁력이 있는 에너지 저장 장치를 위한 우수한 전기화학 커패시터 전극물질을 약속한다.

4. 감사의 글

이 연구는 Research Center for Energy Conversion and Storage의 KOSEF에 의한 연구비 지원으로 수행되었습니다. (This work was supported by KOSEF via the Research Center for Energy Conversion and Storage)

[참 고 문 헌]

1. H.J. Kim, D.W. Shin, S.G. Park, "Electrochemical Characterization of Cobalt Oxide Xerogel Electrode for Supercapacitor" Journal of Korean Electrochemical Society No3, 146-151 (2000)
2. Yan Shin, Lian Gao, "Formation and characterization of multi-walled carbon nanotubes/Co₃O₄ nanocomposites for suercapacitors" Materials Chemistry and Physics (2007)
3. Chunsheng Du, Ning Pan, "Supercapacitor using carbon nanotubes films by electrophoretic deposition" Journal of Power Sources (2006)