

보조에너지원으로서의 수퍼커패시터용 나노전극소재로서의 탄소/망간산화물의 전기화학적 특성

안 균영¹⁾, 마 상복²⁾, 김 광범³⁾

Electrochemical Properties of Manganese Oxide coated onto Carbon Nanotubes for Energy Storage Applications

Kyunyoung Ahn, Sangbok Ma, Kwangbum Kim

Key words : Manganese oxide(망간산화물), Carbon nanotube(카본 나노튜브), Electrochemical capacitor (전기화학 커패시터), Nanocomposite(나노 복합재료)

Abstract : Birnessite-type manganese dioxide(MnO_2) was coated uniformly onto carbon nanotubes (CNTs) through a spontaneous direct redox reaction between CNTs and permanganate ions(MnO_4^-). The initial specific capacitance of the MnO_2 /CNT nanocomposite in an organic electrolyte at a large current density of 1 A/g was 250 F/g, which is equivalent to 139 mAh/g based on the total weight of the electrode material including the electroactive material, conducting agent and binder. The specific capacitance of the MnO_2 in the MnO_2 /CNT nanocomposite was as high as 580 F/g (320 mAh/g), indicating excellent electrochemical utilization of the MnO_2 . The addition of CNTs as a conducting agent can improve the high rate capability of MnO_2 /CNT nanocomposite considerably. An analysis of the in-situ X-ray absorption near-edge structure (XANES) showed an improvement in the structural and electrochemical reversibility of the MnO_2 /CNT nanocomposite by heat-treatment.

Nomenclature

C : capacitance, F
ED : energy density, Wh/kg

subscript

CNT : carbon nano-tube
EDLC : electric double layer

1. 서론

금속산화물계 supercapacitor에서 가장 핵심이 되는 소재는 전극 소재이다. 전극 소재의 합성과 이를 이용한 분말형/박막형 전극 제조에 대한 연구는 국외에서도 EDLC용 활성 탄소의 연구에 비하여 상대적으로 초기 단계이며, 국내 기술 동향 및 수준은 이들에 다소 뒤져있는 상태이다.

현재까지 보고된 supercapacitor용 금속산화물계 전극 소재로는 RuO_2 , $NiOx$, $CoOx$, $MnOx$ 등이

있다. 이 중 RuO_2 는 다른 전극소재와 비교시 가장 높은 축전용량(720F/g)을 보유하고 있으나, 고가의 원소재로 인하여 그 응용이 우주 항공, 군사용으로 국한되고 있다. 현재 고가의 RuO_2 를 대체할 전극소재에 대한 많은 연구가 미국, 일본 등에서 꾸준히 진행되고 있다. $NiOx$, $CoOx$, MnO_2 등 금속산화물 전극소재의 경우 축전 용량 특성이 RuO_2 와 비교시 상대적으로 낮아 용량 면에서 많은 개선의 여지를 가지고 있으며, 이는 금속산화물 소재의 나노화를 통하여 가능하다.

Supercapacitor의 경우 전극 소재 고유의 용량 특성과 함께 이의 출력 특성이 실용적 측면에서 매우 중요하며, 이는 전극 소재의 측면에서 전기

- 1) 현대기아 환경기술연구소
E-mail : ahnky@hyundai-motor.com
Tel : (031)899-3172 Fax : (031)899-3331
- 2) 연세대학교 공과대학 재료공학부
E-mail : i88ii@yonsei.ac.kr
Tel : (02)2123-2839 Fax :
- 3) 연세대학교 공과대학 재료공학부
E-mail : kbkim@yonsei.ac.kr
Tel : (02)2123-2839 Fax :

전도도 향상, 전극 소재의 다공성화 및 나노화를 통하여 향상시킬 수 있다.

이에 본 연구에서는 MnO_2 소재를 탄소 지지체상에 나노화(powders or thin film)함으로써 나노화된 금속산화물/탄소의 복합체를 합성하고, 이를 통하여 전극소재의 전기전도도 향상, 고출력 특성을 가진 전극 소재를 개발하고자 한다. 나노화된 금속산화물/탄소의 복합체의 합성을 위한 방법론으로는 합성공정 면에서 환경친화적, 에너지 절약형이며 저온 공정인 sonochemical synthesis를 적용한다. Sonochemical synthesis의 경우 용액으로부터의 금속산화물 석출이라는 homogeneous nucleation 뿐 아니라 금속산화물상에 제2상의 석출인 heterogeneous nucleation이 가능하므로 core/shell 구조의 나노 복합체 합성도 가능하다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

MnO_2 가 코팅된 CNT를 합성하기 위하여 0.1M $KMnO_4$ 수용액에 CNT를 첨가하여 반응 종료시 까지 70°C를 유지하였다. MnO_2 의 morphology 및 phase를 제어하기 위해서 초기 $KMnO_4$ 용액의 pH를 각각 7, 2.5, 1로 조절하였다. pH 변화에 따른 반응 메커니즘을 알아보기 위하여 반응 중 전극 전위와 pH가 in-situ로 측정되었다. 또한 코팅되는 MnO_2 의 surface coverage를 제어하기 위해 $KMnO_4$ 용액에 SDS (sodium dodecyl sulfate)를 첨가하였다. 제조된 분말은 원심분리를 통해 회수한 후, 용액에 잔류하는 이온의 완벽한 제거를 위해 증류수로 세척하고 100°C, 24시간 건조하였다.

열처리 효과를 알아보기 위해 MnO_2/CNT 반응물을 진공/200°C에서 24시간 열처리 하였다. 도전재 효과를 알아보기 위해 MnO_2/CNT 반응물을 Co^{2+} 용액에 침적 후 KOH 용액을 첨가하여 pH 상승을 통해 $Co(OH)_2/MnO_2/CNT$ 를 합성하였다.

CNT에 코팅된 MnO_2 의 상 및 구조 분석을 위하여 X선 회절 및 Raman 분석을 실시하였다. 또한 코팅 양상을 확인하기 위해 SEM 분석을 실시하였다.

전기화학적 특성을 평가하기 위해 MnO_2/CNT composite의 slurry를 제조하였다. 이 때 도전재로서 acetylene black 또는 CNT가, 바인더로서 NMP에 녹인 PVDF가 사용되었다. Slurry의 제조는 MnO_2/CNT 분말에 도전재를 첨가하고 이를 ball mill을 사용하여 균일 혼합시킨 후에, 바인더와 NMP를 첨가하여 다시 한 번 ball mill을 사용하여 균일 혼합시키는 방법을 사용하였다. 이렇게 만들어진 균일한 slurry는 Titanium foil(1cm x 1cm) 집전체에 코팅한 후 오븐에서 건조하였다.

전기화학특성 평가는 대전극과 기준전극으로 Li metal을 사용한 삼전극 비이커 셀에서 0.1M $LiClO_4$ in PC를 전해질로 사용하여 CV 충방전 실험을 실시하였다.

MnO_2/CNT composite의 실제 커패시터 활물질로서의 적용을 위해 양극을 $LiMn_2O_4$, 음극을

MnO_2/CNT composite으로 하여 asymmetric hybrid capacitor를 구성하였다. 3cm²의 원통형 셀이 사용되었으며, 전해질은 $LiPF_6$ in EC/DMC, 분리막은 Celgard를 사용하여 패키징하였다. 전기화학 특성 평가는 정전류 충방전 실험이 진행되었으며, 0~2.5V 영역에서 진행되었다.

3. 연구 결과

3.1 전극 소재 합성법 분석

Fig. 1은 0.1M $KMnO_4$ 의 수용액에 CNT를 첨가하면서 in situ로 용액의 전위와 pH 값을 측정하는 것이다. 용액에 CNT를 첨가하는 순간 용액의 전위는 급격히 감소하고 pH는 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 용액 중의 수소 이온이 CNT 표면에 흡착하면서 pH가 순간적으로 증가하게 되고 이에 따라 용액의 전위는 급격히 감소한다.

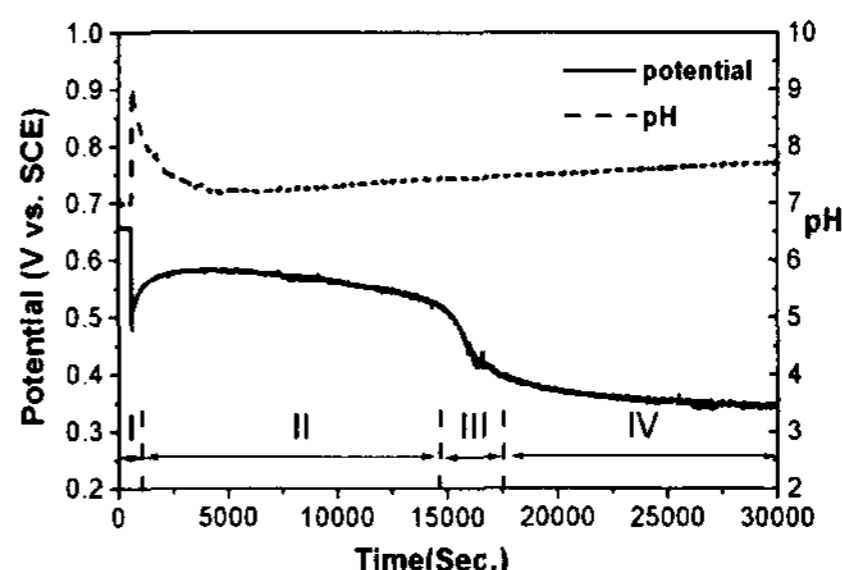


Fig. 1 Electrode potential(E) and pH vs. Time curves measured during the reduction of MnO_4^- ions in the 200ml aqueous solution of 0.1 M $KMnO_4$ containing 1.0 g CNT at 70°C.

용액의 전위가 일정하게 유지되는 구간에서는 MnO_4^- 가 MnO_2 로 환원 반응이 진행된다. 이 때 용액의 pH가 반응 초기에 약간 감소하는데, 이는 CNT의 표면에 흡착되어 있던 H^+ 이 이온 교환 반응에 의해서 탈착되기 때문이다. 초기에 같은 농도 및 부피의 Mn 용액에서 출발하므로 용액에 첨가되는 CNT 양에 따라 코팅되는 MnO_2 두께를 조절할 수 있을 것으로 사료된다. 반응 시간 또한 CNT의 양에 정량적으로 반비례하므로 반응 시간에 따라 두께 조절이 가능하다는 것을 나타낸다. 반응이 종료되면 전위는 음의 방향으로 이동한다. 따라서 용액의 전위를 in situ로 측정함으로써 반응 종료 시간을 실시간으로 예측/관찰할 수 있으며, 코팅량을 실시간으로 제어할 수 있다는 사실을 확인하였다.

Fig. 2는 초기 $KMnO_4$ 용액의 pH가 다른 경우에 반응 중 용액의 전위와 pH를 측정한 결과이다. pH는 CNT를 $KMnO_4$ 용액에 첨가하기 전에 0.01 M의 HCl을 사용하여 조절하였다. CNT가 용액 안으로 첨가되면, (a)와 (b)의 삽입도에서 나타난 것처럼 용액의 pH는 증가하고 전위는 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 Fig. 1에서 설명한 바와 같이 CNT상 수소가

은의 흡착에 의한 것이다. Fig 2(a)에서 보면 초기 용액의 pH에 관계없이 반응 중 용액 전위의 변화는 매우 유사한 것을 알 수 있다. 이는 CNT상에 MnO₂가 생성되는 반응은 용액의 초기 pH와 무관하게 일정하다는 것을 의미한다. 그러나 초기 용액의 pH가 낮아질수록 반응의 종료시간의 빨라지는 것을 확인할 수 있는데, 이는 MnO₄⁻이 환원하는 데 수소 이온이 필요하므로, 용액 중 과량의 수소이온은 MnO₄⁻가 MnO₂로 환원하는 속도를 빠르게 할 수 있기 때문이다. Fig 2(b)에서 보면, 반응 중 용액의 pH 변화는 pH 2.5와 pH 7인 경우에는 매우 유사한 형태를 보인다. 그러나 pH 1인 경우에는 이와 달리 초기의 pH 점프도 없으며 점진적으로 pH 7에 수렴하는 것을 확인할 수 있다. 이는 pH 1인 경우 용액 내 과량의 수소 이온으로 인해서 CNT의 첨가 직후 CNT상의 수소 이온 흡착이 발생하여도 용액 내 남은 수소 이온의 양이 매우 많아서 CNT에 의한 초기 pH 효과가 나타나지 않은 것으로 사료된다. 초기 용액의 pH가 1인 경우에 발생하는 반응 중 pH의 이러한 양상은 용액의 전위에도 그대로 영향을 미쳐서, 반응 중 용액 전위의 변화는 pH 2.5와 pH 7인 경우와 다르게 완만한 기울기를 가지고 점진적으로 감소한다.

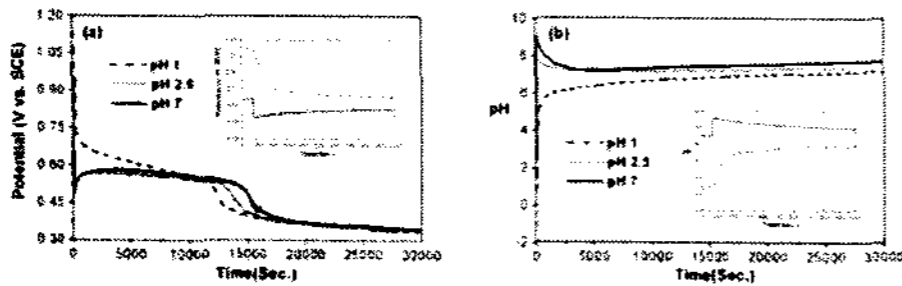


Fig. 2 (a) E vs. Time curves and (b) pH vs. time curves measured during the reduction of MnO₄⁻ ions by 1.0 g CNT in the 200ml aqueous solution of 0.1 M KMnO₄ at 70°C under different pH conditions of the initial solution.

3.2 전극소재 시험 분석

Fig. 3은 MnO₂ 코팅 전후 CNT의 SEM 사진이다. Fig 3(a)를 보면, MnO₂ 코팅 전의 CNT는 약 20~30 nm의 지름을 가지며 3차원 다공성 구조를 형성하는 것을 확인할 수 있다. MnO₂가 코팅이 된 후에는, (b), (c), (d)에서 알 수 있듯이 CNT의 지름이 약 30~50 nm로 증가했으며, 3차원 다공성 구조가 잘 유지되는 것을 확인할 수 있다. 이는 MnO₂가 nm scale의 매우 얇은 층으로 코팅되었음을 의미하며, 즉 MnO₂가 CNT상에만 heterogeneous nucleation and growth에 의해서 석출된 것을 나타낸다. 같은 용액 조건 중 CNT 첨가가 없는 상황에서 homogeneous nucleation and growth에 의해 석출시킨 MnO₂는 큰 입자 크기와 구형상의 다른 표면 형상을 갖는다. Fig. 3(b), (c)와 (d)를 비교해보면, 초기 KMnO₄ 용액의 pH가 낮아질수록 CNT상에 생성되는 MnO₂의 morphology가 rough해지는 것을 확인할 수 있다. 초기 KMnO₄ 용액의 pH가 7인 경우에는 MnO₂가 CNT위에 얇은 layer 형상으로 형성되지만, pH가 1인 경우에는 nano-bar로 생성되었다. 이는 KMnO₄로부터 MnO₂가 형성될 때, pH의 감소로 인한 환원 반응 속도의 증가에 기인하는 것으로 사료된다.

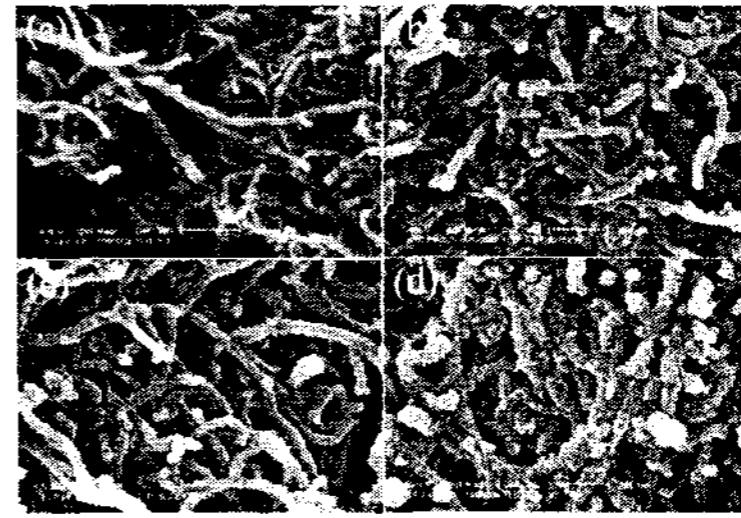


Fig. 3 SEM images of: (a) pristine CNT and MnO₂/CNT composite prepared in the 200 ml aqueous solution of 0.1 M KMnO₄ containing 1.0 g CNT at 70°C under (b) pH 7; (c) pH 2.5; (d) pH 1 of the initial solution.

Fig. 4는 CNT에 코팅된 MnO₂의 Raman 분석 결과이다. 모든 curve에서 공통적으로 나타나는 500cm⁻¹, 575cm⁻¹, 640cm⁻¹ 영역에서의 Raman peak는 코팅된 MnO₂가 birnessite구조임을 나타낸다. 575cm⁻¹에서 나타나는 peak는 망간 산화물의 기본 구조가 되는 MnO₆ 내의 Mn-O의 에 의한 것이며, 646cm⁻¹ 영역에서의 peak는 MnO₆그룹의 symmetric stretching vibration에 의한 것이다.

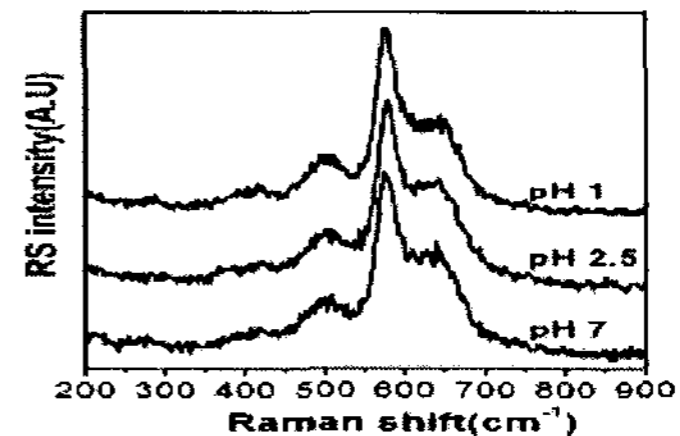


Fig. 4 Raman spectra of MnO₂/CNT nano-composite synthesized by the reduction of MnO₄⁻ ions to MnO₂ in the 200ml aqueous solution of 0.1M KMnO₄ containing 1.0g CNT at 70°C under different pH conditions of the initial solution.

Fig. 4에서 알 수 있듯이, KMnO₄ 용액의 초기 pH의 변화는 생성되는 MnO₂의 short range order에 영향을 주지 않는 것으로 관찰된다. 실질적으로 CNT상에 MnO₂가 형성되는 반응 중의 pH는 초기 pH 값에 관계없이 pH 7에 가깝기 때문에 초기 pH가 상(phase) 변화에 영향을 끼치지 못한 것으로 사료된다.

3.3 전극 소재 충방전 특성 시험

MnO₂ / CNT composite 전극의 전기 전도도를 강화하기 위하여 도전재로서 CNT를 사용하였다. 기존의 도전재인 AB(acetylene black)은 전도성이 매우 우수하나 입자 크기가 100nm 내외로서 30~50nm 크기인 MnO₂/CNT와 혼합되었을 때 CNT의 mesoporous한 구조를 유지하지 못할 확률이 매우 높으며, AB 입자간의 연결이 규칙적이지 않아 conducting path가 짧고 불균일하다. 이에 반해 CNT가 도전재로 쓰이는 경우에는 MnO₂가 코팅된 CNT와 도전재들이 잘 혼합되어 CNT 특유의 mesoporous한 구조를 잘 유지할 수 있게

된다. 또 CNT는 마이크로 단위의 길이에 걸쳐서 conducting path를 제공하므로 전극 내의 전자의 이동의 훨씬 원활해진다. Fig. 5는 도전재로서 CNT가 사용된 경우와 그렇지 않은 경우를 비교한 자료이다.

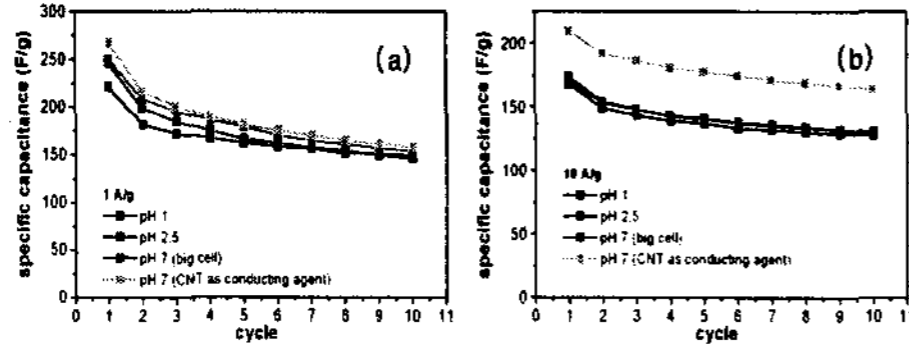


Fig. 5 Cyclability for MnO₂/CNT composite electrode using different conducting agent at the discharging current density of: (a) 1 A/g and (b) 10 A/g

Fig. 5(a)에서 나타나듯이 방전 전류 밀도가 1 A/g 인 경우에는 도전재로서 CNT의 효과가 크게 나타나지는 않았다. 그러나 (b)에서 나타나듯이 방전 전류 밀도가 10 A/g인 경우에는 도전재로서 효과가 두드러지게 나타났다. 방전 전류 밀도가 비교적 높은 경우에는 active material이 용량 발현을 하는 데 있어서 전기 전도도가 중요하게 되므로 CNT 도전재에 의해서 장범위의 전기전도도가 확보되고 mesoporous한 구조가 잘 유지된 전극이 AB를 도전재로 사용한 전극보다 훨씬 우수한 비축전용량 값을 나타내었다. 특히 10 사이클이 지난 후에 10A/g의 방전 조건에서도 1A/g의 방전 조건시와 마찬가지로 150 F/g 이상의 비축전용량을 유지하는 효과를 확인하였다.

Fig. 6은 MnO₂/CNT composite의 열처리 효과를 나타낸다. 열처리 전 MnO₂/CNT composite 전극은 두번째 사이클에서 209 F/g의 비축전 용량 값을 나타내지만, 열번제 사이클에서는 154 F/g의 비축전 용량을 나타내었다. 이는 충방전 과정 동안 MnO₂의 구조 내로 리튬이온이 탈삽입되는 과정에서 상변화 및 구조 변화가 비축전용량의 감소로 이어진 것이다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 MnO₂/CNT composite을 진공 상태에서 200 °C, 24시간 동안 열처리 하였다. 열처리한 MnO₂/CNT composite의 경우에 두번째 방전 용량은 217 F/g이고 열번제 방전 용량은 191 F/g이었다. 용량 감소폭이 열처리를 하지 않은 경우보다 작은 것을 확인할 수 있었다.

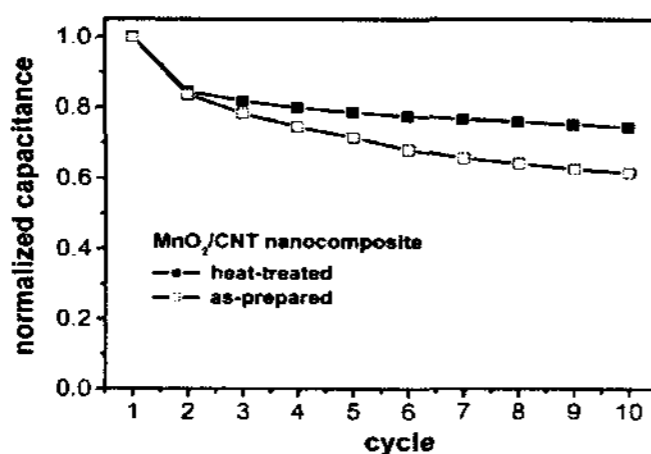


Fig. 6 Discharge profile of normalized capacitance during cycling.

Fig. (b)를 보면 (a)에 비해서 MnO₂/CNT composite 방전 곡선이 일정한 형태와 값을 유지하는 것을 확인할 수 있다. 또한 (c)의 각 사이클에서 얻어진 용량 값을 초기 용량 값으로 나눈 normalized capacitance를 보면 열처리된 MnO₂/CNT composite이 초기 용량 대비

84%를 유지하는 반면 열처리 되지 않은 MnO₂/CNT composite은 74%만 유지되는 것을 확인할 수 있다. 이는 문헌에 많이 보고되는 바와 같이 열처리를 통해 MnO₂ 구조 내에 결정수가 제거되어 MnO₂/CNT composite 성능이 향상된 것이라고 사료된다.

3.4 셀 제작 및 충방전 특성 시험

MnO₂/CNT composite을 음극 소재로, LiMn₂O₄을 양극 소재로 사용하여 asymmetric hybrid capacitor를 구성하였다. 3cm² 크기의 원형 전극이 사용되었으며 전해질은 LiPF₆ in EC/DMC, 분리막은 Celgard를 사용하여 패키징하였다. Fig. 7은 asymmetric hybrid capacitor의 방전 곡선을 나타낸다. 방전 곡선이 선형으로 관찰되며 커패시터의 거동을 나타낸다. 2.75mA를 사용하여 2.5V 전압 구간에서 방전하는 경우 52 F/g의 비축전 용량을 나타내었다. 이 경우 비축전 용량 값은 양쪽 전극 물질 모두를 포함하는 무게를 바탕으로 한다. 이 asymmetric hybrid capacitor는 2.5V 전압 범위에서 45 Wh/kg의 우수한 에너지 밀도를 나타내었다.

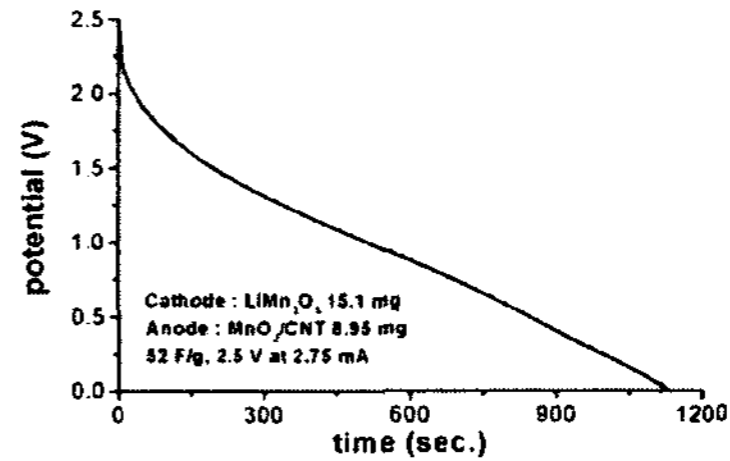


Fig. 7 Discharge profile of the asymmetric hybrid capacitor.

4. 결론

- 1) 초기 용액 pH에 따른 Mn계 금속산화물의 상(phase) 변화는 없음을 확인하였다.
- 2) 탄소 상 Mn계 금속산화물의 크기, 두께, surface coverage는 제어 가능함을 확인하였다.
- 3) 전극 소재의 에너지밀도 45Wh/kg을 달성하였다. (단위셀 기준, 전극 물질 기준, 방전 조건 1A/g)
- 4) Doping 및 열처리에 의한 나노 크기 Mn계 금속산화물 충방전 안정성을 향상시킬 수 있었다.
- 5) CNT 도전재 첨가시 표면 개질에 의한 복합 전극 소재의 전기전도도 특성이 향상되었다.

후기

본 연구는 차세대 환경차량용 보조전원으로 각광 받고 있는 초고용량 커패시터 개발 관련하여 그 에너지 밀도를 향상시키기 위한 전극 소재 개발 일환으로 수행되었습니다.