

수퍼커패시터용 산화 코발트 건조겔전극의 전기화학적 특성

김한주 · 신달우* · 김용철* · 김성호* · 박수길†

충북대학교 공업화학과, *삼화전기(주) 기술연구소
(2000년 4월 7일 접수 : 2000년 6월 14일 채택)

Electrochemical Characterization of Cobalt Oxide Xerogel Electrode for Supercapacitor

Han-Joo Kim, Dal-Woo Shin*, Yong-Chul Kim*, Seong-Ho Kim* and Soo-Gil Park†

Dept. of Industrial Chemical Engineering, Chungbuk National University

*R&D laboratory, Samwha Electric Co., LTD.

(Received April 7, 2000 : Accepted June 14, 2000)

초 록

초 미립자 산화 코발트 건조겔 파우더가 졸겔 공정과 관련 있는 독특한 용액화학을 사용하여 제조되었다. 생성된 건조겔의 결정성, 입자구조에 대한 열처리의 효과 및 그에 부합하는 전기화학적 성질이 160°C까지 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 로 무정형하게 존재하였다. 온도가 200°C까지 증가함에 따라서, 무정형 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 가 결정성 Co_3O_4 를 형성하기 위한 CoO 를 이루기 위해 분해하기 때문에, 표면적과 세공부피가 급격히 감소한다. 결정성 및 입자구조에서의 변화는 상당히 중요한 것이고, 여기에 건조겔의 전기화학적 성질에 대한 영향을 연관시켜 연구하였다. 192F/g의 최대용량이 150°C에서 소성된 CoO_x 건조겔로 제조된 전극에서 얻어졌다. 이 정전용량은 단지 표면 산화·환원반응에만 기인한 것이다.

Abstract : So fine cobalt oxide xerogel powders were prepared by using a unique solution chemistry associated with the sol-gel process. The effect of thermal treatment on the crystallinity, particle structure, and corresponding electrochemical properties of the resulting xerogel remained amorphous as $\text{Co}(\text{OH})_2$ up to 160°C. With an increase in the temperature above 200°C, both the surface area and pore volume decreased sharply, because the amorphous $\text{Co}(\text{OH})_2$ decomposed to form CoO that was subsequently oxidized to form crystalline Co_3O_4 . In addition, the changes in the crystallinity, and particle structure all had significant but coupled effects on the electrochemical properties of the xerogels. A maximum capacitance of 192F/g was obtained for an electrode prepared with the CoO_x Xerogel calcined at 150°C, which was consistent with the maxima exhibited in both the surface area and pore volume. This capacitance was attributed solely to a surface redox mechanism.

Key words : Supercapacitor, Electrode, Cobalt Oxide, Xerogel, Capacitance

1. 서 론

최근에 에너지 저장계의 고출력 장치에 대한 전기화학적 캐패시터에 대한 관심이 많아졌다. 또한 faradaic공정에 기초한 상대적으로 새로운 pseudocapacitor 장치의 에너지밀도가 전형적인 이중층 커패시터의 용량보다 몇배 많다는 것이 보고되고 있다.¹⁻⁶⁾ RuO_2 와 IrO_2 와 같은 새로운 금속산화물이 pseudocapacitors에 대한 최상의 전극으로 증명되어왔다. 예를 들면, Zheng 등은 매우 높은 전기적 전도도를 가진 졸겔로 생성된 무정형 RuO_x 로부터 주목할만한 760 F/g의 비 정전용량을 얻었다.⁷⁾ 그러나, 이 물질의 단가가 비싸고 다른 새로운 금속물질로의 대체가 제한 요소로 작용하고 있다.

따라서, 상대적으로 높은 용량을 가진 저가의 전극물질을 만

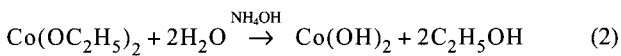
들려는 것에 목적을 두어 연구가 진행되고 있다. 예를 들면, Liu 등은 졸겔로 생성된 무정형 금속 NiO_x/Ni film에 기초를 둔 ultracapacitor를 개발했다.⁸⁾ 이 장치의 50 ~ 60 F/g범위(단일전극)에 대한 200에서 256 F/g에 준 하는 용량인 비정전용량은 탄소 에 기초한 커패시터의 용량보다 상당히 높다. 또한 Srinivasan과 Weidner는 약 240 F/g(단일전극)의 상대적으로 높은 비 정전용량을 가진 nickel oxide 커패시터 제작에 대한 전기화학적 방법을 개발했다.⁹⁾ 산화코발트 전극물질에 대한 연구도 전자촉매¹⁰⁻¹³⁾와 리튬이온 전지¹⁴⁾의 다양한 적용에 기인하여 활발히 연구되어왔다. 그러나, 산화코발트는 금속 염의 열분해¹⁵⁻¹⁶⁾를 포함한 낮은 표면적 산화를 산출하는 일반적인 제조법 때문에 전기화학적 커패시터로서의 사용이 설행되지 않았다. 그럼에도 불구하고, 전기화학적 연구 분야에서 졸겔법^{7-8,17-18)}과 다른 추출공정⁹⁾이 고표면적 금속산화물을 제조하는 방향으로 활발하게 연구되고 있다.

†E-mail : sgpark@c Bucc.chungbuk.ac.kr

졸겔 공정은 생성물의 조직, 구성, 동질성 및 구조적 성질의 쉬운 제어 때문에 물질을 합성하는 기술 중 가장 발전하는 분야중의 하나가 되었다.¹⁹⁾ 따라서, 어떠한 합성조건이 졸겔로 생성된 물질의 다공성 구조에 영향을 끼치는가에 대한 수많은 연구가 수행되어왔다.²⁰⁻²⁴⁾ 그러나, 한정된 정보만이 졸겔로 과생된 코발트 산화물에 이용 가능하다.^{17,25)} 또한, 그 정보의 일부만이 전극물질의 전기화학적 성질에 대한 표면적과 세공구조와 관련된 이용 가능한 것이므로, 본 논문의 목적은 전기화학 커패시터에서 전극물질로서 조절된 세공 구조를 가진 고 표면적 산화코발트 건조겔 분말을 만드는 새로운 졸겔 합성을 개발하는데 있다.²⁶⁾ 다른 목적은 입자구조 및 그에 부합하는 CoO_x 건조겔의 전기화학적 성질에 대한 소성온도에 대한 영향을 연구하는 것이다. 전기화학적 기술이 물질의 물리적 성질과 함께 전기화학적 성능과 관련되어 사용되었다.

2. 실험

시약 등급인 cobalt chloride, sodium ethoxide, dehydrated ethanol, ammonium hydroxide 와 potassium hydroxide가 정제 없이 사용되었다. cobalt chloride, sodium ethoxide를 몰비가 1:2가 되게 준비하고, dehydrated ethanol과 함께 삼구플라스크에서 교반되었다. 이 삼구플라스크는 냉각기와 N₂ gas 삽입 관 및 온도계가 부착되었다. N₂ gas는 불활성분위기를 조성하기 위한 기체로 반응하는 동안 삽입되었다. 혼합물은 3시간동안 가열과 환류되었고 실온까지 냉각되었다. 계속 교반하면서, 0.2 M 농도의 암모니아수를 떨어뜨려서 하이드로 겔을 이루게끔 하였다. 교반은 24시간 동안 진행되었다. 합성의 반응에 대한 요약은 다음과 같다.



식 1과 2의 화학식은 전이금속 알콕사이드의 가수분해와 축합반응을 경유하여 독특한 산화 코발트의 생성을 나타낸 것이다. 그러나, 전이 금속 알콕사이드의 가수분해가 매우 빠르기 때문에, 이 식은 겔 대신에 졸겔로 생성된 석출물을 초래한다. 하이드로 겔로부터 NaCl을 제거하기 위해서, 겔은 50% 에탄올용액으로 3번 진공여과 되었다. 이 단계는 무수 에탄올로 마지막 세척을 함으로써 완결되었다. 여과된 겔은 분당 0.5°C의 상승속도로 65°C까지 가열되었고 그 상태로 5시간동안 유지하였다. 그리고 나서 110까지 가열되고 다시 5시간 유지하였다. 마지막으로 소성온도까지 분당 5°C의 상승속도로 가열되고 그 상태로 3시간 유지하였다. 여기서 소성온도가 본 논문의 주요요소로 작용한다. 제조 공정을 Fig. 1에 나타내었다.

XRD는 Cu 소스를 가진 Miniflux를 사용하여 2θ = 0-75° 범위에서 측정하였다. XRD 분석은 CoO_x 건조겔에서 결정성을 평가하는데 사용되었다. 질량손실 및 그에 부합하는 열안정성을 알아보기 위해 TGA는 Dupont Co.의 TGA 2950을 사용하였다. 상승속도 5°C/min 으로 공기중에서 분석을 수행하였다.

전기화학적 성질을 알아보기 위해 Cyclic voltammetry와 충방전 측정은 Wonatech사의 WBCS 3000 battery cyler system을 사용하였다. 삼상전극계가 전기화학적 측정에 사용되었다. 작업전극은 CoO_x 건조겔이 5 wt%의 PVdF로 결합되었다. 전극제조방법은 blade casting법을 사용하였다. 산화코발트 전극은 약 100 μm의 두께로 고르게 압착되었으며 1 cm²인 사각

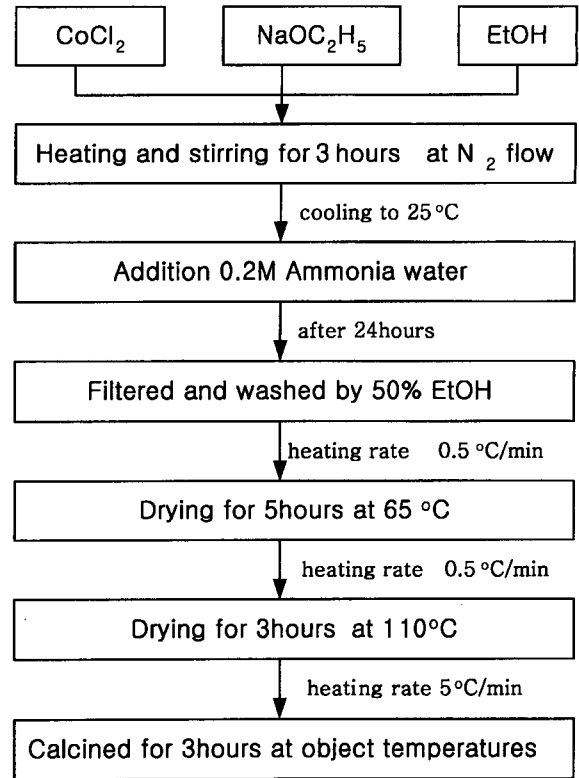


Fig. 1. Preparation of cobalt oxide xerogel

조각으로 절단되었다. 두 개의 니켈 mesh 속에 2 tons/cm²으로 압착되었다. 백금망이 상대전극으로 사용되었고 은/염화는 전극이 참조전극으로 사용되었다. 1 M의 KOH 용액이 전해질로 사용되었다. 모든 전기화학적 측정은 실온에서 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Xerogel의 열적 성질

TGA은 Fig. 2에 묘사되었다. 건조겔의 질량 손실은 세 단계에 걸쳐 일어났다: 160°C에서 약 13%의 초기 손실과 160에서 170°C사이의 약 14%의 급격한 손실이 뒤따르고 750°C까지 약 4%의 점차적인 손실이 일어났다.

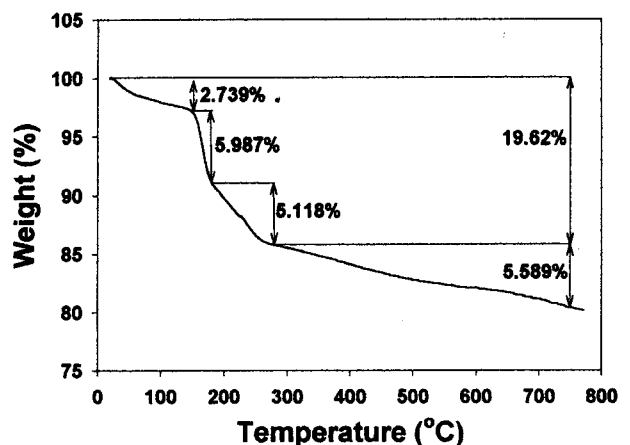


Fig. 2. Thermogravimetric analysis (TGA) of the CoO_x xerogels

Co(OH)₂로부터 CoO를 형성하기 위한 이론적 질량손실은 160~170°C까지의 온도변화에 대한 TGA결과로부터 얻어진 14% 보다 훨씬 큰, 대략 19.4%이었다. 이 차이는 이 온도범위안에서 bulk에 남아있는 -OH기에 기인하며 보다 높은 온도에서 제거될 수 있다. 온도가 170°C이상 증가함에 따라, CoO의 Co₃O₄로의 산화가 식 3에 따라서 발생하기 시작했다.



이것은 XRD 결과인 온도가 증가함에 따라서 Co₃O₄의 강도가 증가하는 것과 일관된 것이다. TGA 결과에 의하면, 이 반응은 400~500°C사이에서 완결된다. Co(OH)₂로부터 Co₃O₄로의 변화에 부합하는 이론적 질량손실은 약 13.6%이었지만, 150~450°C까지 온도 편차에서 TGA에서 얻어진 질량손실은 약 17%였다. 그 차이는 약 160°C에서 부가적으로 물리흡착/화학흡착된 물의 제거와 가장 관계가 깊다고 사려된다.

170~400°C 온도범위에서, 일차 무정형 CoO_x 입자들이 집단을 이루고 보다 큰 이차 결정 입자들을 이루게 된다. 따라서, 작은 내부, 내부 공간의 일부가 제거되고, 그에 초래된 표면적의 미세한 감소와 세공부피에서 점진적인 감소가 나타난다. 150°C와 600°C에서 소성된 CoO_x의 SEM 이미지를 Fig. 3에 나타내었다.

3.2. XRD 패턴

CoO_x 건조겔의 소성온도에 대한 결정구조의 변화를 XRD 패턴의 형태로 Fig. 4에 나타내었다. 110°C와 150°C사이에서 XRD 패턴은 무정형 Co(OH)₂와 관계있는 2θ = 32°, 58°에서 단지 두 개의 특색 없는 피크가 동일하게 나타난 것으로 사려된다. 높은 온도에서 XRD 패턴은 Co₃O₄의 특성을 200°C소성에서 처음 나타난 36.6°, 59.2°와 65.1°에서 나타내었다. 그리고 온도가 증가할수록 결정성이 발생함을 나타내는 피크의 강도도

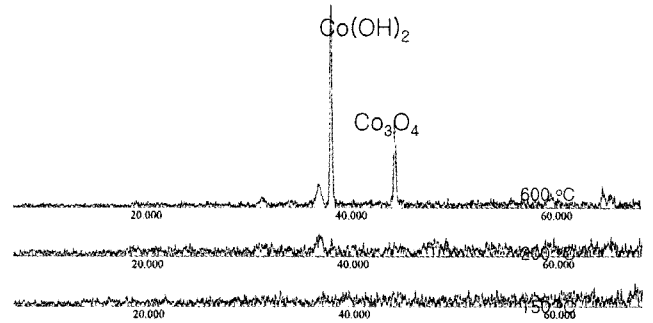


Fig. 4. Effect of the calcination temperature on the XRD patterns of the fresh CoO_x xerogels.

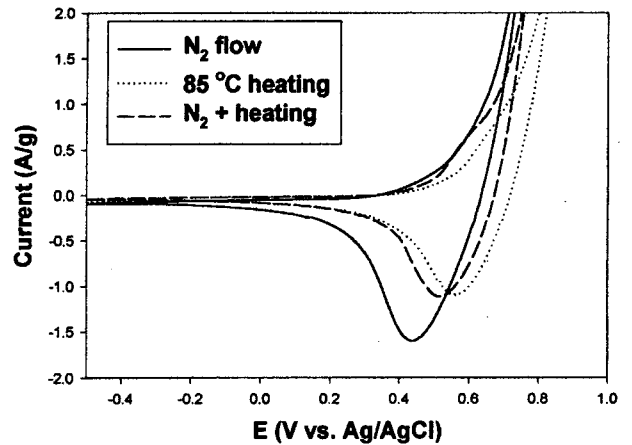


Fig. 5. Cyclic voltammograms (CVs) of the CoO_x xerogels prepared at three different conditions.

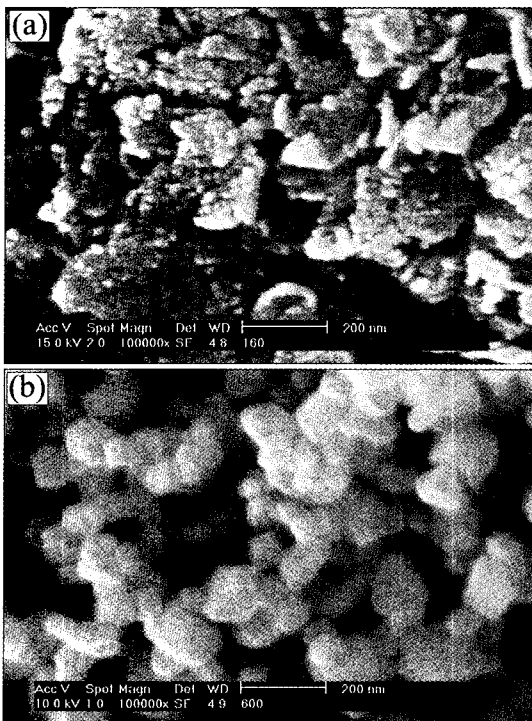


Fig. 3. SEM images of CoO_x Xerogels (a: calcined at 150°C, b: calcined at 600°C)

증가하였다.

3.3. 시료제조 분위기에 따른 CV특성

Cyclic voltammetry(CV)와 galvanostatic 기술이 소성온도의 함수로써 건조겔의 전기화학적 성질을 결정하는데 사용되었다. Fig. 5은 CoO_x hydrogel 제조시의 분위기에 따른 코발트 옥사이드 건조겔의 특징적인 CV모양을 나타낸 것이다.

질소가스 분위기에서 제조된 시료의 환원피크가 0.45 V에서 가장 크게 나타났다. 85°C로 가열한 시료의 피크가 가장 작게 나왔으며, 문헌²⁷⁾에 의한 방식인 질소가스 분위기에서 가열한 시료는 가열만 한 시료의 곡선과 유사하다. 용량으로 비교하면, 질소가스 분위기에서 제조한 시료가 가장 컷지만, 문헌²⁷⁾에 의거하여 질소가스 분위기에서 85°C까지 가열하여 시료를 제조하기로 하였다.

3.4. 전극 제조법에 따른 CV특성

제조된 시료의 전극제조방식이 다른 두가지를 가지고 만들어진 전극의 CV곡선을 Fig. 6에 나타내었다.

Wetting법이란 전극물질을 페이스트 상태에서 유리판에 캐스팅한후 바로 물에 담지해 놓는 방식으로 결정제로 사용된 PVdF가 물과 반응하여 막을 이루는 성질을 이용한 것으로써, 전해질이 수용성이므로 강도면에 있어서 강하기 때문에 사용되었다. 하지만 물과 반응하여 형성된 막이 용량을 감소시킴을 Fig. 6를 통해 알수 있었다. Drying 법은 전형적인 전극 제조법인 blade casting법을 말한다. 따라서, 본 연구에서는 용량이 좋

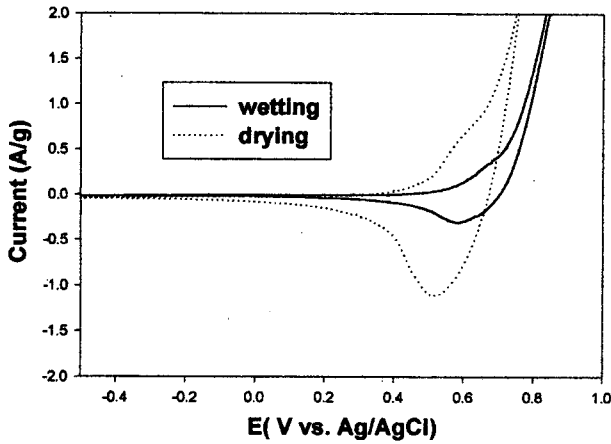


Fig. 6. Cyclic voltammograms of the CoO_x xerogel electrodes prepared by different method.

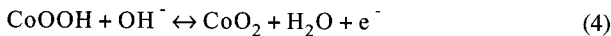
은 drying 법을 채택하였다.

3.5. 소성온도별 CV특성

다른 온도에서 소성된 건조겔의 특징적 CV모양을 Fig. 7에 나타내었다.

전위는 -0.5에서 1 V(vs. Ag/AgCl)사이에서 주사하였고 전류 반응은 5 mV/s의 주사속도에 대해 측정되었다. 산화적 피크가 약 0.56~0.78 V 사이에서 나타났고 그에 부합하는 환원피크가 약 0.5~0.6 V 사이에서 일어났다. 150°C에서 소성된 건조겔에 대해서 견각이 0.52~0.65 V에서 나타났다.

전이금속 알콕사이드와 관련된 졸겔 화학은 CoO_x 건조겔의 독특한 전기화학적성질에 대해 신뢰할수 있다. 예를 들면, Fig. 7의 CV에서 매우 안정적이고 재현성이 있는 피크가 식 4에 따라서 CoOOH의 CoO₂로의 산화반응과 일치하는 것이 0.0 V와 0.5 V(vs. Ag/AgCl)에서 보여졌다.



여기서 개방회로 전압조건하에서 CoOOH는 식 [5]로부터 처음 형성되었다.

가장 낮은 온도에서 소성된 건조겔에 대해서(200°C이하)

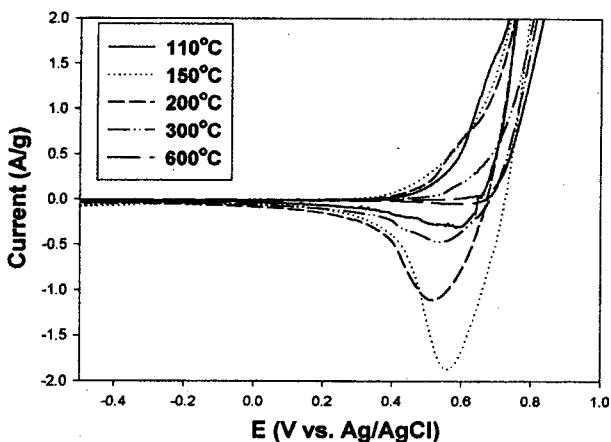


Fig. 7. Cyclic voltammograms (CVs) of the CoO_x xerogels calcined at five different temperatures.

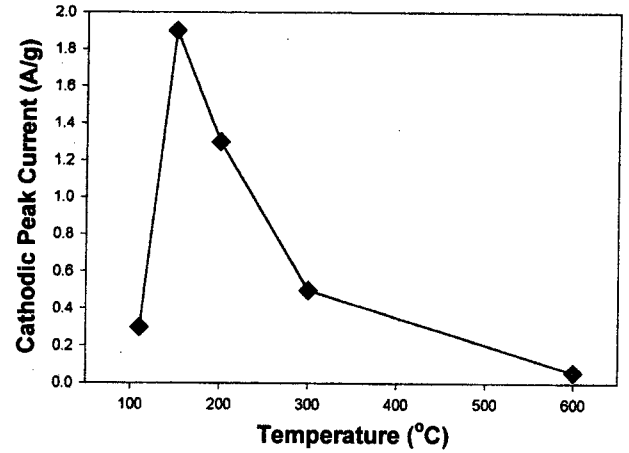
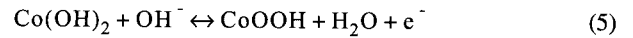
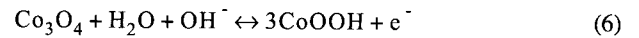


Fig. 8. Effect of the calcination temperature on the cathodic peak currents obtained from the CV results of the CoO_x xerogel electrodes.



높은 온도에서 소성된 건조겔에 대해서 (200°C이상)



문헌²⁷⁾에 의하면, 150°C에서 생성된 건조겔에 대한 CV에서 산화적 어깨모양이 식 [5]에 주어진 산화공정과 관련있는 반면에 환원적어깨모양은 식 [5]의 역에 부합한다. 이들 CV곡선의 형태는 식 [4]~[6]에 설명된 표면 산화환원 반응에 기인하여 코발트 산화물에서의 전형적인 정전용량을 구체화하는 티타늄 지지체의 Co(NO₃)₂의 열 분해에 의해 도금된 Co₃O₄ 박막에 대한 Boggio등¹⁷⁾에 의해 보고된 것과 매우 유사하다. Fig. 7에서 온도의 증가에 따라서, 산화와 환원 어깨모양이 모두 사라지고 0.56 V에서 환원피크와 그에 부합하는 산화피크의 피크전류가 결정성과 전기화학적 작은 활 표면적을 가진 것을 나타내는 소성온도가 증가함에 따라 감소한다.

Fig. 8은 소성온도에 대한 환원 피크 전류의 의존성을 나타낸 것이다. 최대 전류는 150°C에서 가장 큰 값이 나왔다.

3.6. 소성온도에 따른 용량 변화

0.65 V에서 1분간 정전압 충전후 0.65~0.00 V사이의 전위범위에서 일정한 전류(2.5 mA/cm²)로 방전한 방전용량을 Fig. 9에 나타내었다.

위의 결과는 CV결과에서 예측되었던 용량과는 다소 차이가 있는데, 그 이유는 측정하는 전위범위의 차이로 예상할 수 있다. 문헌에서는 기준전극을 포화 카로멜 전극을 사용하여 전위차를 0.45 V 범위로 적용하였고, 본 실험에서는 은/염화은 전극을 사용하여 0.65 V 범위로 적용하였기 때문에 그 만큼의 감소가 생긴 것으로 예상된다.

비정전용량은 식[7]로부터 계산되었다.

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (7)$$

여기서, I는 방전 전류, Δt는 전체 방전시간, m은 CoO_x 건조겔의 질량, ΔV는 방전동안의 전압차, C는 비정전용량. 비정전용량에 대한 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

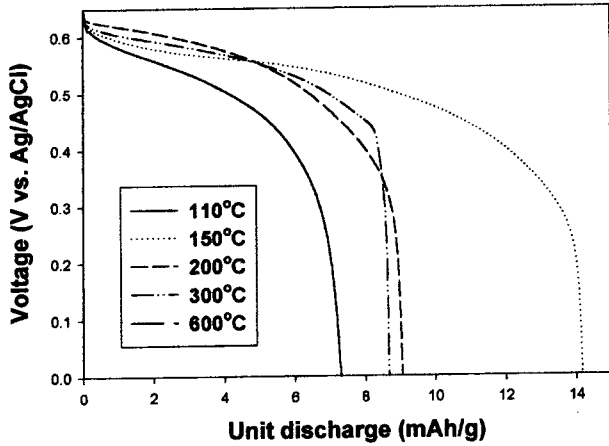


Fig. 9. Effect of the calcination temperature on the constant current discharge curves of the CoO_x xerogel electrodes measured with a current density of 2.5 mA/cm² in 1 M KOH solution.

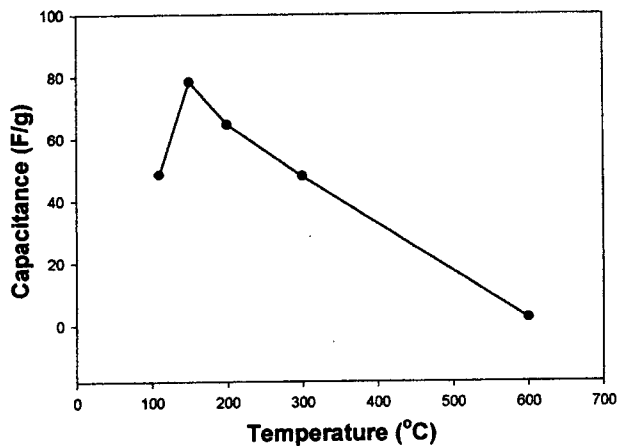


Fig. 10. Effect of the calcination temperature on the specific capacitance of the CoO_x xerogel electrode.

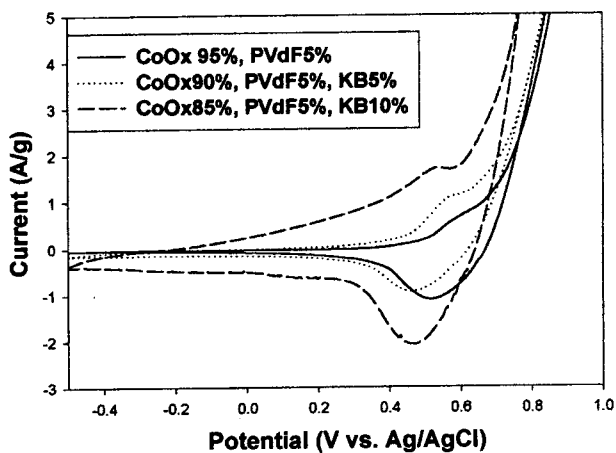


Fig. 11. Cyclic voltammograms of the CoO_x xerogels by ketjen black content ratio.

3.7. 도전재 첨가에 의한 용량변화

용량을 증가시키기위한 방법의 하나로 리튬전지의 음극제조 시 첨가되는 도전재료인 ketjen black을 0%, 5% 및 10%로 첨가하여 전극을 제조하였다.

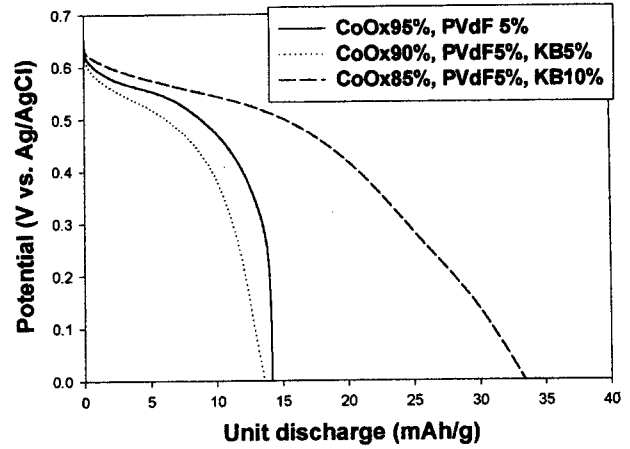


Fig. 12. Effect of the ketjen black content ratio on the constant current discharge curves of the CoO_x xerogel electrodes.

Fig. 11은 ketjen black 함유량에 따른 CV곡선을 나타내고 있는데, 최초 5%를 함유하였을때는 cathodic peak가 0.53 V에서 0.47 V로 이동을 하였으며, 10%를 함유하였을 때는 1.5배에 해당하는 증기를 보였다. 이는 ketjen black의 전기를 잘 통하면서 비표면적이 크기 때문에 CoO_x 건조겔 전극의 용량을 증가시킬수 있는 것으로 판단된다. 용량을 평가하기위해 Fig. 12에 방전용량을 비교하여 나타내었다. 측정은 동일한 조건인, 1분 충전후 2.5 mA의 정전류방식을 채택하였다.

CV곡선에서 예상되었던 대로 ketjen black을 10%로 함유한 전극의 방전용량(192F/g)이 가장 크게 나왔다.

4. 결 론

소성온도는 졸겔로 생성된 CoO_x 건조겔의 구조와 그에 부합하는 전기화학적 성질에 상당한 영향을 미친다. 전기화학적 연구는 150°C에서 소성된 건조겔 전극이 가장 높은 표면 산화환원전류를 나타낸다. 획득된 가장 높은 평균 비 정전용량은 단일 전극에 대해서 192F/g이고 그것은 150°C에서 소성된 것이다. 기준에 알려진 용량의 2/3정도이지만, 전극을 제조할 때 도전재인 ketjen black을 첨가하고 전기화학적 측정을 하기전 일정시간 충전함으로써 산화피복을 형성하면 높은 비용량을 가질 것으로 예상된다.

참고문헌

1. B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1539 (1991).
2. B. E. Conway, "Third International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices", Vol. 3, Florida Educational Seminar, Inc., Boca Raton, FL (1993).
3. S. Trasatti and P. Kurzweil, *Plat. Met. Rev.*, **38**, 46 (1994).
4. S. Sarangapani, B. V. Tilak and C. P. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3791 (1994).
5. I. D. Raistrick, "Electrochemistry of Semiconductors and Electrodes", J. McHardy and F. Ludwig, Editors, 297, Noyes Publications, Park Ridge, NJ (1992).
6. A. Rudge, O. Raistrick, S. Gottesfeld, and J. Ferraris, *Electrochim. Acta.*, **39**, 279 (1994).
7. J. P. Zhang, P. J. Cygan, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2699 (1995).
8. K. C. Liu and M. A. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 124 (1996).

9. V. Srinivasan and J. W. Weidner, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L210 (1997).
10. V. S. Bagtsky, N. A. Shumiova, and E. I. Khrushcheva, *Electrochim. Acta*, **21**, 916 (1976).
11. C. Iwakura, A. Honji, and H. Tamura, *Electrochim. Acta*, **26**, 1319 (1981)
12. S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **29**, 1503 (1984).
13. R. Boggio, A. Carugati, and S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.*, **17**, 828 (1987).
14. E. Zhecheva, R. Stoyamova, M. Gorova, R. Alcantara, J. Morales, and J. L. Tirado, *Chem. Mater.*, **8**, 1429 (1996).
15. R. N. Sin, J. F. Koenig, G. Poillerat, and P. Chartler, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1408 (1990).
16. T. Maruyama and S. Arai, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1383 (1996).
17. F. Svegl, B. Orel, M. G. Hutchins, and K. Kalcher, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1532 (1996).
18. I. Serebrennikova and V. I. Birss, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 566 (1997).
19. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press, San Die, CA (1990).
20. P. J. Davis, C. J. Brinker, D. M. Smith, and R. A. Assink, *J. Non-Cryst. Solids*, **142**, 197 (1992)
21. C. Lin and J. A. Ritter, "Fundamentals of Adsorption", M. D. LeVan, Editor, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA (1996).
22. C. Lin, J. A. Ritter, and M. D. Amiridis, *J. Non-Cryst. Solids*, **215**, 146 (1997).
23. E. M. Rabinovich, "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electrons and Specialty Shapes", L. C. Klien, Editor, Noyes Publications, Park Ridge, NJ (1988).
24. W. F. Maier, I. C. Tilgner, W. Wiedron, and H. C. Ko, *Adv. Mater.*, **5**, 726 (1993).
25. F. Svegl and B. Orel, *J. Sol-Gel Sci, Technol.*, **8**, 765 (1997).
26. Y. Takasu, S. Onoue, K. Kameyama, Y. Murakami, and K. Yahikozawa, *Electrochim. Acta*. **39**, 1993 (1994).
27. C. Lin, J. A. Ritter, and B. N. Popov, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 4097 (1998)