

## CoMn Oxide/Carbon-nanofiber Composite Electrodes for Supercapacitors

Yong Il Kim, Yu Il Yoon, and Jang Myoun Ko<sup>†</sup>

Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea  
(Received July 24, 2008; Revised August 18, 2008; Accepted August 20, 2008)

### 코발트망간 산화물/탄소나노섬유 복합전극의 슈퍼캐피터 특성

김용일 · 윤여일 · 고장면<sup>†</sup>

한밭대학교 응용화학생명공학부

(2008년 7월 24일 접수 ; 2008년 8월 18일 수정 ; 2008년 8월 20일 승인)

#### ABSTRACT

Composite electrodes consisting of CoMnO<sub>2</sub> and carbon nanofibers(vapor grown carbon nanofiber, VGCF) with high electrical conductivity(CoMnO<sub>2</sub>/VGCF) were prepared on a porous nickel foam substrate as a current collector and their supercapacitive properties were investigated using cyclic voltammetry in 1 M KOH aqueous solution. The CoMnO<sub>2</sub>/VGCF electrode exhibited high specific capacitance value of 630 F/g at 5 mV/s and excellent capacitance retention of 95% after 10<sup>4</sup> cycles, indicating that the used VGCF played the important roles in reducing the interfacial resistance in the composite electrode to improve supercapacitive performance.

**Key words :** Supercapacitor, CoMnO<sub>2</sub>, Nickel foam, Capacitance

#### 1. 서 론

최근 정보통신기기, 에너지 산업 및 자동차 산업의 발전에 따라 고출력 및 고에너지 밀도를 갖는 슈퍼캐피터에 대한 연구가 활발히 진행 되고 있다.<sup>1)</sup> 전기화학 슈퍼캐피터는 2차전지보다 고출력 및 장수명의 특성을 가지고 있으며, 정전기 캐피터 보다도 높은 에너지 밀도를 가지고 있는 특징이 있다.<sup>2)</sup>

전기화학 슈퍼캐피터는 크게 전기이중층에 물리적으로 전하를 저장하는 전기이중층 캐피터(EDLC: electric double layer capacitor)와 전극물질의 전극이중층과 동시에 화학적인 레독스(redox)반응을 이용하는 유사캐피터(pseudo-capacitor)로 분류 된다.<sup>3,4)</sup>

고용량 및 고출력을 나타내는 유사캐피터의 전극소재 가운데 가장 우수한 슈퍼캐피터 특성을 나타내는 소재는 수화된 비결정질의 RuOx 산화물이다.<sup>5-7)</sup> 이는 높은 축전용량, 전기화학적 가역성 및 우수한 수명 특성을 나타내는 장점이 있지만 황산을 전해질로 사용하며, 가격이 비싼 단점이 있어 실용화에 장애가 되고 있다.<sup>8)</sup> 이러한 단점을 극복하기 위하여 RuOx를 대체할 전극소재로서 니켈산화물, 망간산화물 및 코발트산화물이 연구되고 있다.<sup>9-11)</sup>

이 가운데 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>은 전기전도도가 높고, 내부식 특성이 우수한 장점과 함께 레독스 반응에 기인한 축전용량이 크다는 장점이 있다. 특히 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 다공성 니켈폼 집전체에 코팅된 경우 매우 우수한 수명특성 및 높은 축전용량을 나타냄을 본 연구자들에 의해 보고된 바 있다.<sup>1)</sup> 이러한 특성은 3차원 다공성 니켈 집전체와 전극활물질 사이의 접촉저항이 작고, 또한 전극물질 사이에 고분자 바인더를 사용하지 않음으로 충방전에 따라 전극활물질의 치수안정성 확보에 기인함을 보고한 바 있다.<sup>1)</sup>

본 연구에서는 슈퍼캐피터의 전극으로서 코발트산화물의 에너지 밀도와 출력 밀도를 향상시키기 위하여 전기전도성이 높은 탄소나노섬유(vapor-grown carbon fiber, VGCF)를 함유한 코발트망간산화물(CoMnOx/VGCF)을 다공성 니켈 집전체에 충전하여 전극을 제조한 후 슈퍼캐피터의 전극으로서의 특성을 조사하였다. 여기서 망간산화물은 가격이 저렴하고 무공해하며 자연에 풍부한 장점이 있으나 전기저항이 커서 축전용량이 RuOx에 비해 낮은 단점이 있다.<sup>12)</sup>

#### 2. 실험 방법

이전 연구에서 보고한 바와 같이 3차원 다공성 니켈 집전체는(두께 1.0 mm, 기공밀도 110 ppi(pores per inch), Shenzhen Rolinsia Power Materials Ltd.) 복합전극 제조전

<sup>†</sup>Corresponding author : Jang Myoun Ko

E-mail : jmko@hanbat.ac.kr

Tel : +82-42-821-1545 Fax : +82-42-822-1562

에 롤프레스를 이용하여 0.6 mm의 두께로 압연한 후 아세톤 2회, 증류수 2회 세척 및 건조 과정을 거쳤다.<sup>1)</sup> 전도성 탄소나노섬유는 비표면적  $13 \text{ m}^2/\text{g}$ , aspect 비가 67인 vapor-grown carbon fiber(VGCF, Showa Denko K.K, Japan)를 사용 하였으며, 모든 시약은 Aldrich사에서 구입하여 그대로 사용하였다.

$\text{CoMnO}_2/\text{VGCF}$ 은 5 wt %의 VGCF를 함유한 1 M  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 1 M  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  수용액을 1시간 동안 초음파 처리하여 VGCF를 충분히 분산시키고 다공성 니켈 폼에 함침시켜 상온에서 1일간 건조 후 산소분위기로  $250^\circ\text{C}$ 에서 2시간 열처리하여 제조하였다.  $\text{CoMnO}_x$ 은 상기 공정에서 VGCF를 제외하고 같은 방법으로 제조하였다.

복합전극에 대한 기본 물성 측정은 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM, Jeol JSM-6390)으로 표면을 관찰하고, X선 회절기(X-ray diffractometer; XRD, Rigaku)로 코발트 산화물의 결정성을 조사하였다. 슈퍼캐패시터 특성의 분석방법으로서 cyclic voltammetry(CV, Autolab, P/G-Stat 100)를 선택하였으며, 이때 기준전극 모세관과 작업전극의 간격을 1~2 mm로 유지하여 용액의 전압 ( $iR$ ) 강하를 최소화하였다. 기준전극으로는  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (3 M KCl, 0.196 V vs. SCE, Metrohm), 상대전극으로는 백금 포일(Pt foil,  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ )을 사용하였고, 전위영역 0~0.5 V (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )에서 전위 주사속도를 5, 10, 20, 50, 100 mV/s로 변화시켜 측정하였다. 이 때의 전해액으로는 1 M 농도의 KOH 수용액을 사용하였는데, 사용 전 1시간 동안 질소가스를 퍼지하여 전해액 속 용존산소를 최대한 배제시켰다. 또한 수명 특성을 측정하기 위해 전위 주사속도 200 mV/s에서 상기의 CV 실험을  $10^4$ 회 반복하였다. 전극의 전기전도도는 AIT사의 전기전도도 측정기(Model CMT-SR1000N)을 이용하여 4 탐침법으로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)은  $\text{CoMnO}_2/\text{VGCF}$  복합 전극과  $\text{CoMnO}_2$  전극의 형태학적 특성을 조사하기 위한 SEM이미지이다. 다공성 니켈폼의 기공 표면에  $\text{CoMnO}_2/\text{VGCF}$ 이 다른 첨가제나 접착제 없이 잘 충전되며, VGCF가  $\text{CoMnO}_2$ 에 균일하게 분산되어 있는 것을 확인 할 수 있었다.  $\text{CoMnO}_2$  표면과 내부에 균일하게 섬유상으로 분포된 VGCF의 높은 전기전도에 의하여  $\text{CoMnO}_2$ 가 전기전도성이 향상되어 전기화학 반응에 도움을 줄 수 있을 것이라고 생각된다. 이는 축전의 근본 원리가 되는 전기화학적 레독스 반응이 전자전도에 기인한 전자전이과정과 이온확산에 지배되기 때문이다. 전극의 전기적 특성 향상을 확인하기 위하여 5 중량 분율의 VGCF ( $83.3 \text{ S/cm}$ )가 포함된  $\text{CoMnO}_2/\text{VGCF}$

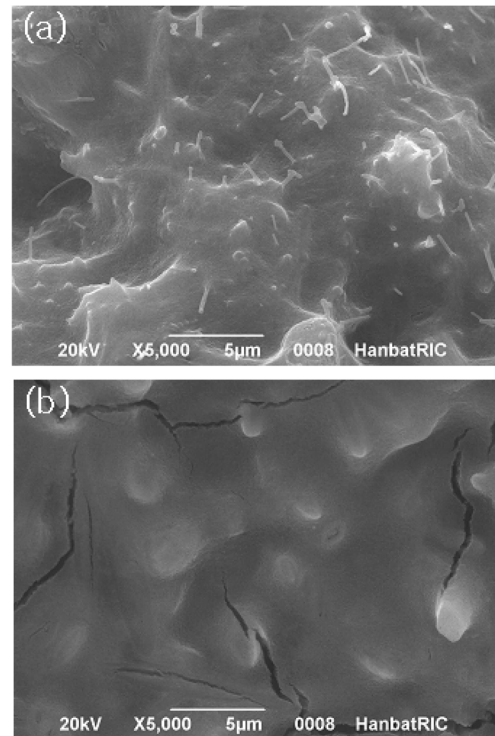


Fig. 1. Scanning electron microscope images of (a)  $\text{CoMnO}_2/\text{VGCF}$ ( $\times 5000$ ), (b)  $\text{CoMnO}_2$ ( $\times 5000$ ).

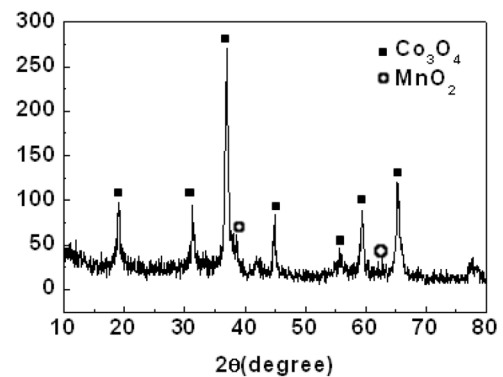


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of  $\text{CoMnO}_2$ .

복합 전극물질의 전기전도도를 4탐침법으로 측정한 결과  $3.1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 로  $\text{CoMnO}_2$ 만의 전기전도도인 약  $1.9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 보다 크게 증가됨을 확인 할 수 있었다.

Fig. 2는  $\text{CoMnO}_2/\text{VGCF}$ 의 활물질 결정 구조를 조사한 XRD 패턴이다. 참고문헌을 비교한 결과 결정성인 코발트산화물( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )과 망간산화물( $\text{MnO}_2$ )이 형성되었음을 확인 할 수 있다.<sup>1,8)</sup>

제조한 전극의 슈퍼캐패시터 특성을 조사하기 위하여 1 M KOH 수용액에서 5, 10, 20, 50, 100 mV/s로 주사속도를 변화시키면서 기록한 CV 곡선을 Fig. 3에 나타내었다.  $\text{CoMnO}_2/\text{VGCF}$  전극의 CV 곡선이 VGCF가 없이 제

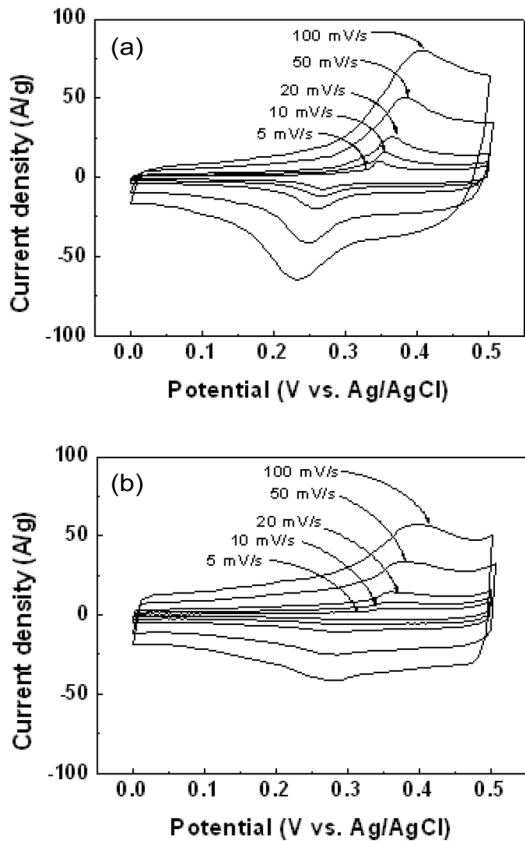
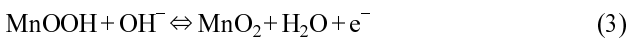
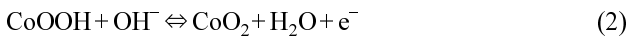


Fig. 3. Cyclic voltammograms of (a) CoMnO<sub>2</sub>/VGCF and (b) CoMnO<sub>2</sub> at the different scan rates in 1.0 M KOH aqueous solution.

조한 CoMnO<sub>2</sub> 보다 더 높은 전류값을 나타내며, 산화환원 피크도 더 명확히 보이는 것을 확인 할 수 있다. 이는 첨가된 VGCF의 영향으로 더 높은 전기전도도를 나타내었기 때문인 것으로 생각된다. CoMnO<sub>2</sub> 산화물의 레독스 반응식은 아래 식 (2)와 (3)과 같이 표현할 수 있다.<sup>13-16)</sup>



CV 곡선에서 산화 및 환원 전류는 CoOOH 및 MnOOH가 산화 및 환원 반응과정에서 코발트 원자 또는 망간 원자가 +3가 및 +4가로 가역적으로 변화는 레독스 반응에 기인한다. 제조된 전극들의 비용량(specific capacitance)은 아래의 식 (4)에 의해 Fig. 3의 CV 곡선에서 계산하였다.

$$C = \frac{q_a + q_c}{2m\Delta V} \quad (4)$$

여기서 C는 전극의 비용량, q<sub>a</sub>는 산화의 전하값, q<sub>c</sub>는 환원의 전하값, m은 전극물질의 무게, ΔV는 포텐셜 범위이다. CoMnO<sub>2</sub>/VGCF 복합 전극에서 비용량을 주사속도의

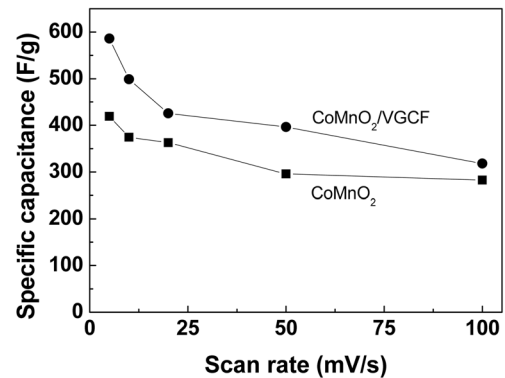


Fig. 4. Specific capacitance values as a function of scan rate for CoMnO<sub>2</sub>/VGCF and CoMnO<sub>2</sub> electrodes.

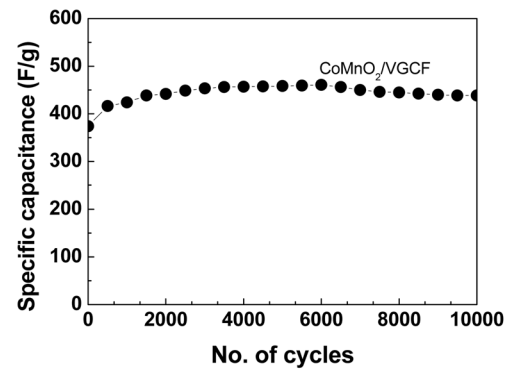


Fig. 5. Specific capacitance values as a function of cycle number for CoMnO<sub>2</sub>/VGCF electrodes.

함수로 Fig. 4에 나타내었다.

CoMnO<sub>2</sub>/VGCF 복합 전극에서 비용량은 5 mV/s에서는 630 F/g, 100 mV/s는 342 F/g으로 VGCF가 없는 CoMnO<sub>2</sub> 전극의 비용량인 419 F/g, 283 F/g 보다 더 높은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 CoMnO<sub>2</sub> 활물질의 표면과 내부에 균일하게 분산되어 높은 전기전도도를 제공하는 VGCF의 특징에 기인한 것으로 사료되어 진다.

Fig. 5에서는 CoMnO<sub>2</sub>/VGCF 복합 전극의 수명 특성을 조사하기 위해 0~0.5 V 영역에서 200 mV/s의 주사속도로 10<sup>4</sup>회 측정을 실시하여 결과를 나타내었는데, 6,000회까지 비용량 값이 조금씩 증가하다가 그 이후부터 감소하기 시작하는 현상을 확인 할 수 있다. 이는 3차원 다공성 집전체인 니켈폼의 표면 기공뿐만 아니라 내부의 공극에 충전 되어있던 활물질이 점차 전기화학 반응에 참여하여 비용량 값이 6,000회까지 증가하게 되고, 6,000회 이후부터는 전극활물질이 전해액으로 조금씩 떨어져 나가 비용량 값이 감소된다고 예측된다. 이를 토대로 10<sup>4</sup>회 경과에 따른 비용량 값을 살펴보면 최대 비용량 값을 가진 6,000회에 비해 95%가 유지되는 우수한 특성을 확인 할 수 있다. 결과적으로 VGCF가 복합화된 CoMnO<sub>2</sub>/VGCF 전극은

수퍼캐패시터 특성이 이전에 보고한 코발트산화물의 특성보다도 더 우수한 결과를 나타내었다.<sup>1)</sup>

#### 4. 결 론

3차원 다공성 니켈을 집전체로 사용하여, CoMnO<sub>2</sub>/VGCF, CoMnO<sub>2</sub> 전극을 제조하여 수퍼캐패시터 특성을 조사한 결과, CoMnO<sub>2</sub>/VGCF 복합 전극은 주사속도 5 mV/s에서 630 F/g의 높은 비용량값과 10<sup>4</sup>회 수명 특성에서 초기의 95%의 높은 잔존용량을 나타내었다. 이러한 현상은 높은 전기전도도를 가진 VGCF가 CoMnO<sub>2</sub> 속에 분산되어 전기적 특성을 향상시킨 것이 주된 원인인 것으로 사료된다.

#### REFERENCES

1. Y. I. Yoon, K. M. KIM, and J. M. Ko, "Effect of Nickel Foam Current Collector on the Supercapacitive Properties of Cobalt Oxide Electrode(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **45** [6] 368-73 (2008).
2. B.J. Lee, S.R. Sivakkumar, J.M. Ko, J.H. Kim, S.M. Jo, and D.Y. Kim, "Carbon Nano-fibre/hydrous RuO<sub>2</sub> Nanocomposite Electrodes for Supercapacitors," *J. Power Sources*, **168** 546-52 (2007).
3. R.-N. Reddy and R.-G. Reddy, "Sol-gel MnO<sub>2</sub> as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors," *J. Power Sources*, **124** 330 (2003).
4. C. Wan, K. Azumi, and H. Konno, "Hydrated Mn(IV) oxide-exfoliated graphite composites for electrochemical capacitor," *Electrochim. Acta*, **52** 3061 (2007).
5. J.P. Zheng and T.R. Jow, "A New Charge Storage Mechanism for Electro chemical Capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, **142** L6-8 (1995).
6. J.P. Zheng, P.J. Cygan, and T.R. Jow, "Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, **142** 2699-703 (1995).
7. J. Li, X. Wang, Q. Huang, S. Gamboa, and P.J. Sebastian, "A New Type of MnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O/CRF composite electrode for supercapacitors," *J. Power Sources*, **160** 1501 (2006).
8. S.R. Sivakkumar, J.M. Ko, D.Y. Kim, B.C. Kim, and G.G. Wallace, "Performance Evaluation of CNT/polypyrrole/MnO<sub>2</sub> Composite Electrodes for Electrochemical Capacitors," *Electrochim. Acta*, **52** 7377-388 (2007).
9. C. Lin, J.A. Ritter, and B.N. Popov, "Characterization of Sol-Gel-Derived Cobalt Oxide Xerogels as Electrochemical Capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, **145** 4097-103 (1998).
10. T.-C. Liu, W.G. Pell, and B.E. Conway, "Stages in the Development of Thick Cobalt Oxide Films Exhibiting Reversible Redox Behavior and Pseudocapacitance," *Electrochim. Acta*, **44** 2829-42 (1999).
11. V. Srinivasan and J.W. Weidner, "Capacitance Studies of Cobalt Oxide Films Formed via Electrochemical Precipitation," *J. Power Sources*, **108** 15-20 (2002).
12. H.Y. Lee, V. Manivannan, and J.B. Goodenough, "Electrochemical Capacitors with KCl Electrolyte," *C. R. Acad. Sci.*, **2** 565-77 (1999).
13. H.Y. Lee and J.B. Goodenough, "Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte," *J. Solid State Chem.*, **144** 220-23 (1999).
14. S.C. Pang, M.A. Anderson, and T.W. Chapman, "Novel Electrode Materials for Thin-Film Ultracapacitors: Comparison of Electrochemical Properties of Sol-Gel-Derived and Electrodeposited Manganese Dioxide," *J. Electrochem. Soc.*, **147** 444-50 (2000).
15. C.C. Hu and T.W. Tsou, "Ideal Capacitive Behavior of Hydrous Manganese Oxide Prepared by Anodic Deposition," *Electrochem. Commun.*, **4** 105-09 (2002).
16. Jeng-Kuei Chang, Ming-Tsung Lee, and Wen-Ta Tsai, "In situ Mn K-edge X-ray Absorption Spectroscopic Studies of Anodically Deposited Manganese Oxide with Relevance to Supercapacitor Applications," *J. Power Sources*, **166** 590-94 (2007).