

코발트망간 산화물 양전극과 활성탄 음전극으로 구성된 초고용량 커패시터 특성

김용일 · 윤재국 · 권재성 · 고장면[†]

한밭대학교 응용화학생명공학부
305-719 대전광역시 유성구 덕명동 산16-1
(2010년 5월 6일 접수, 2010년 6월 12일 채택)

Supercapacitive Properties of a Hybrid Capacitor Consisting of Co-Mn Oxide Cathode and Activated Carbon Anode

Yong Il Kim, Je Kook Yoon, Je Sung Kwon and Jang Myoun Ko[†]

Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Hanbat National University, 16-1 San, Deongmyeong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-719, Korea
(Received 6 May 2010; accepted 12 June 2010)

요 약

양극인 Co-Mn oxide과 음극인 활성탄, 전해질인 6 M KOH 수용액으로 구성된 혼성 커패시터를 제조하여 cyclic voltammetry를 이용하여 전기화학적 특성을 조사하였다. 제조한 초고용량 커패시터는 0~1.4 V 전위영역에서 안정한 전위창을 나타내며, 주사속도 5 mV/s일 때 비용량 67.3 F/g, 에너지 밀도 18.3 Wh/kg, 출력 밀도는 237.7 kW/kg을 나타내었다.

Abstract – A hybrid supercapacitor consisting of Co-Mn oxide as a cathode, activated carbon as an anode, and 6 M KOH as a electrolyte was fabricated and its supercapacitor performance was investigated by means of cyclic voltammetry. The prepared supercapacitor showed the specific capacitance of 67.3 F/g, energy density of 18.3 Wh/kg, and power density of 237.7 kW/kg, respectively. It means that the supercapacitor can be used for the practical applications.

Key words: Hybrid Capacitor, Supercapacitor, CoMn Oxide, Activated Carbon

1. 서 론

새로워지는 전자기술의 비약적인 발전과 더불어 더욱 친환경적이며, 안정적인 강력한 에너지 저장매체의 필요성이 요구되고 있다. 특히 전기자동차 등의 등장으로 인해 보조전원으로써 많은 관심을 받고 있으며, 아울러 순간 충방전이 가능한 축전시스템으로서의 초고용량 커패시터에 대한 연구가 주목 받고 있다[1]. 최근에는 초고용량 커패시터의 성능 향상을 위해 높은 비표면적을 갖는 활성탄을 이용하거나, 금속산화물 및 전도성 고분자 등을 이용한 복합전극을 제조하는 방법 등으로 높은 비용량과 에너지 밀도, 출력밀도를 갖는 초고용량 커패시터의 전극 소재 개발 연구가 다양하게 시도 되고 있다. 이러한 초고용량 커패시터는 크게 탄소계, 전도성 고분자계, 금속산화물계 등으로 분류할 수 있다. 비표면적이 큰 활성탄, 탄소섬유, 탄소나노튜브 등 탄소계 전극물질은 전기 이중층에 에너지를 저장함으로써 매우 높은 출력 특성을 나타내지만 에너지 저장량이 낮은 단점이 있으며, 폴리피롤, 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자는 탄소계보다 높은 에너지 저장 특성을 나타내지만, 수명 특성이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 마지막으로 산화환원반응을 이용하는 금속산화물

계 전극물질은 높은 축전량을 나타내지만 루테튬 산화물과 같이 귀금속인 소재는 비싼 단점을 가지고 있다. 따라서 고에너지, 고출력 특성을 가진 초고용량 커패시터 전극을 개발하기 위해서는 다양한 소재의 장단점과 전해질 특성을 파악하는 것이 매우 중요하다[2-4].

초고용량 커패시터는 축전원리 관점에서는 크게 전기이중층 커패시터(electric double layer capacitor)와 화학적인 산화환원 반응을 이용하는 유사커패시터(pseudo capacitor)로 분류된다. 고용량, 고출력을 나타내는 유사커패시터의 여러가지 전극소재 물질 가운데 내부식 특성이 우수하며, 산화환원 반응에 기인한 축전용량이 우수하다는 장점을 가진 코발트산화물과 망간산화물을 활물질로 사용하고, 3차원 다공성 니켈폼을 집전체로 사용하여, 매우 우수한 수명 특성 및 높은 축전용량이 나타났으며, 또한 전기전도성이 우수한 도전재를 첨가함으로써, 전기전도성이 떨어지는 코발트망간 산화물의 전도도를 향상시키고 전극물질의 축전용량, 수명특성 및 출력특성이 증가됨을 본 연구자들을 통해 보고한 바 있다[5-11]. 특히, 혼성 커패시터는 초고용량커패시터의 장점을 가지고 있으면서도 높은 작동전압을 가지는 우수한 특성을 나타낸다[12].

본 연구에서는 이미 보고한 코발트망간산화물을 양극으로 하고 [2], 활성탄을 음극을 제조하여 pouch 형태의 혼성 초고용량 커패시터를 제조하고 제반 물성을 조사하였다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jmkko@hanbat.ac.kr

2. 실험

2-1. 전극 물질의 전구체 제조

본 연구에서는 이전에 보고한 논문[2]에서와 같은 실험과정을 통해 양극물질인 Co-Mn oxide 전구체와 양전극을 제조하였다. 음극 물질은 활성탄(Activated carbon, MSC-30, Korea) 80 wt%, 도전재(Vapor-grown carbon fiber), VGCF 10 wt%, 결합제(polyvinylidene fluoride) 10 wt%의 비율로 1-methyl-2-pyrrolidinone(99%, Aldrich)에 고르게 혼합하여 용액상태로 제조하였다.

2-2. 집전체

집전체로 사용한 니켈폼(두께 1.0 mm, 기공밀도 110 ppi(pores per inch), Shenzhen Rolinsia Power Materials Ltd.)은 3차원 다공성 구조체로서, 전극 제조 전에 물프레스를 이용하여 0.6 mm의 두께로 압연한 후 아세톤 2회, 증류수 2회 세척 및 건조 과정을 거쳤다[1].

2-3. 전극 제조

음극으로 사용되는 활성탄 복합전극은 미리 준비해둔 활성탄 전구체 용액을 깨끗이 세척한 니켈폼의 표면 위에 균일하게 함침시킨 후, 상온에서 1일간 건조하고, 40 °C에서 12시간 동안 진공건조 과정을 거쳐 제조하였다.

2-4. Cell 제조

제조된 양극과 음극의 무게비가 1:3이 되도록 각각의 전극을 선택하여 Fig. 1과 같은 내부구조를 가진 pouch 타입의 혼성 커패시터를 구성하였다. 이때 사용한 분리막(Rayon)은 내수성 및 내구성이 약한 단점을 가지고 있어 cell 조립시 쉽게 찢어지는 현상이 자주 발생함으로 이를 극복하기 위해 이온 분리막으로 사용되는 Nafion 용액(5 wt%, Aldrich)을 2.5 wt%으로 희석시킨 후, 사용할 분리막을 충분히 함침시키고, 상온에서 완전히 건조하였다. 분리막의 표면에 이온 등이 통과할 수 있는 얇은 고분자 막이 형성되어 분리막의 내구성이 증가하는 것을 확인하였다.

2-5. 분석방법

Cyclic voltammetry(CV)와 impedance 실험은 Autolab(P/G-stat 100)을 사용하여 측정하였다. 양극과 음극의 전기화학적 특성은 각각 3전극계로 조사하였으며, 이때 기준전극 모세관과 작업전극의 간격을 1~2 mm로 유지하여 용액의 전압(iR) 강하를 최소화하였다. 기

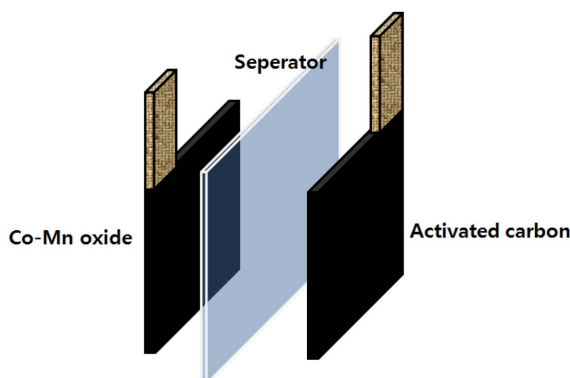


Fig. 1. Structure of the prepared device.

준전극으로는 Ag/AgCl(3 M KCl, 0.196 V vs. SCE, Metrohm), 상대전극으로는 백금 포일(Pt foil, $2 \times 2 \text{ cm}^2$)을 사용하였고, 전해액은 6 M 농도의 KOH 수용액을 사용하였으며, 사용전 1시간 동안 질소 가스를 purge시켜 전해액 속 용존산소를 최대한 배제시켰다. Pouch 타입의 full cell은 6 M KOH를 전해액으로 사용하여, 전위영역 0~1.4 V에서 전기화학적 특성을 확인하였다.

제조된 전극의 표면 구조 형태를 조사하기 위해 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, Hitachi s-4800)으로 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 6 M KOH 전해질에서 측정한 활성탄 전극과 Co-Mn oxide 전극의 CV 곡선이다. Co-Mn oxide 전극은 0~0.4 V 전위범

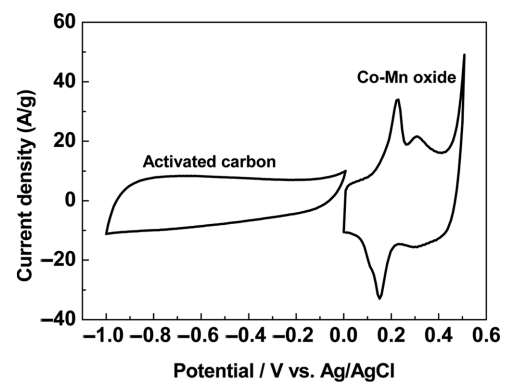


Fig. 2. Cyclic voltammograms for Co-Mn oxide and activated carbon in 6 M KOH aqueous solution at the scan rate 50 mV/s.

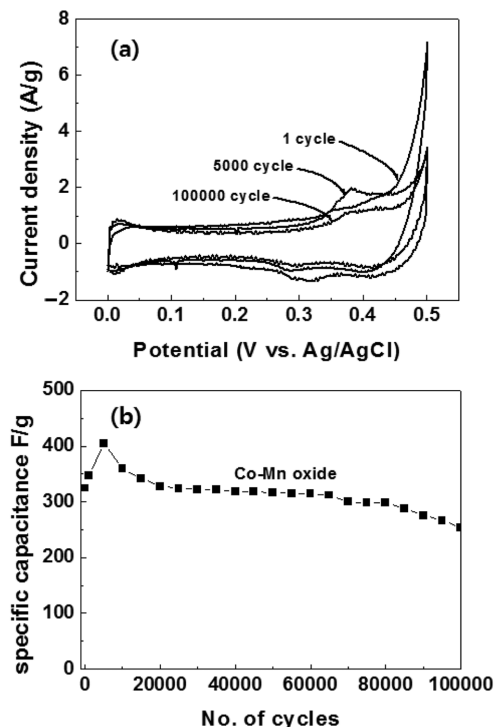


Fig. 3. Cyclic voltammograms of (a) Co-Mn oxide at the 20 mV/s, and specific capacitance values of (b) Co-Mn oxide as a function of cycle number.

위에서 우수한 산화환원 거동을 보이며, 활성탄 복합전극은 $-1 \sim 0$ V 전위 범위에서 이상적인 커패시터 거동인 직사각형의 CV 모양과 비슷한 형태를 보인다. 따라서, Co-Mn oxide 전극과 활성탄 전극으로 구성된 혼성 커패시터는 1.4 V의 구동전압을 나타낼 수 있다.

Fig. 3(a), (b)는 Co-Mn oxide 복합전극의 수명 특성을 조사하기 위하여 6 M KOH 수용액에서 20 mV/s의 주사속도 측정한 CV 곡선과 비용량을 나타낸 것이다. CV 곡선에서 나타나는 전기화학적 거동 및 충전 용량은 본 연구자들이 이전에 보고한 경향과 일치한다[2]. 100,000회 충방전 후에 초기 비용량 324.7 F/g의 78%에 해

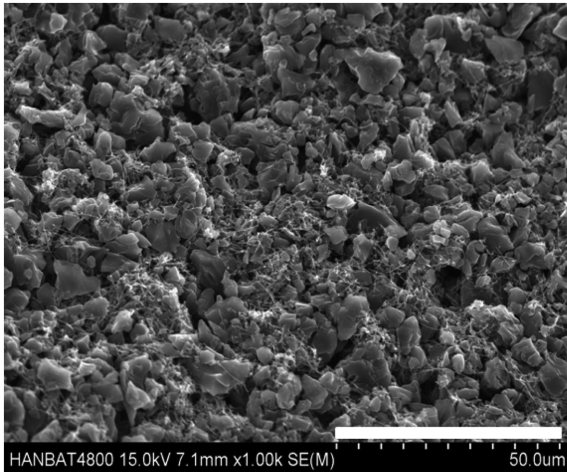


Fig. 4. SEM image of activated carbon composite electrode.

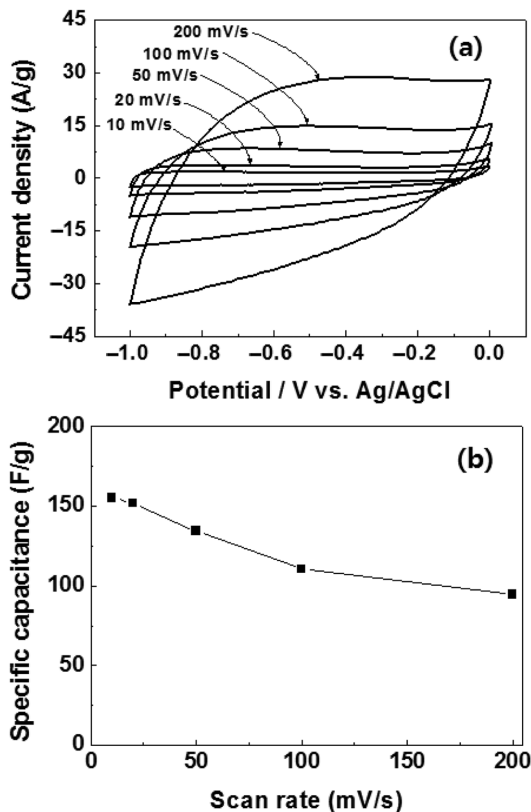


Fig. 5. (a)scan rate dependences of cyclic voltammogram of activated carbon and (b)specific capacitance value of activated carbon as a function of scan rate in 6 M KOH aqueous solution.

당하는 253.4 F/g이 유지되는 우수한 수명 특성을 확인할 수 있다. 이러한 특성은 최근 전기자동차 등 장수명을 요구하는 용도에도 금속 산화물계 활물질이 초고용량 커패시터의 전극으로서 적용될 가능성을 보여준다고 할 수 있다.

Fig. 4는 활성탄 음극의 SEM 이미지로서 다공성 니켈폼 집전체에 활물질이 충전되어 있음을 관찰할 수 있다. 충전된 활물질은 Fig. 4에 나타난 것과 같이 활성탄과 도전체인 탄소나노섬유가 균일하게 분포 되어 있음을 알 수 있다. 활성탄의 전기화학적 거동을 6 M KOH 수용액, $-1 \sim 0$ V 전위범위에서 주사속도의 함수로서 측정한 CV 곡선과 비용량을 Fig. 5에 나타내었다. 탄소인 음극 물질은 산화환원 화학종을 가지고 있지 않기 때문에 Fig. 5(a)에서는 산화환원 반응에 따른 전류 peak는 나타나지 않고 전하의 이동에 따른 전기이중층이 형성됨으로써, 전하의 흡탈착에 의해 전류 및 비용량이 발현된다. 또한, 주사속도의 변화에도 CV 곡선의 형태가 크게 변하지 않고 유지되며, 나타나는 CV 곡선의 충방전 전류의 비가 1에 가까운 전기이중층 전류를 나타낸다. 10 mV/s의 주사속도에서 155.3 F/g의 비용량을 보여준다.

Fig. 6(a)는 양극과 음극, Nafion에 함침된 분리막으로 구성된 pouch 형의 초고용량 커패시터를 제조하여 $0 \sim 1.4$ V의 전위범위에서 주사속도의 변화에 따라 기록한 CV 곡선이다. 산화환원 피크 전류가 주사속도에 관계없이 비슷한 위치에서 나타나는 것으로 미루어 전극 반응이 전기화학적으로 매우 가역적이라 할 수 있다. Fig. 6(b)를 통해 확인할 수 있듯이 주사속도 5 mV/s일 때, 67.3 F/g의 비용량 값을 나타내었으며, 18.3 Wh/kg의 에너지밀도를 가진다.

Fig. 7은 제조된 pouch 형태의 full cell을 0.01~100 kHz 사이에서

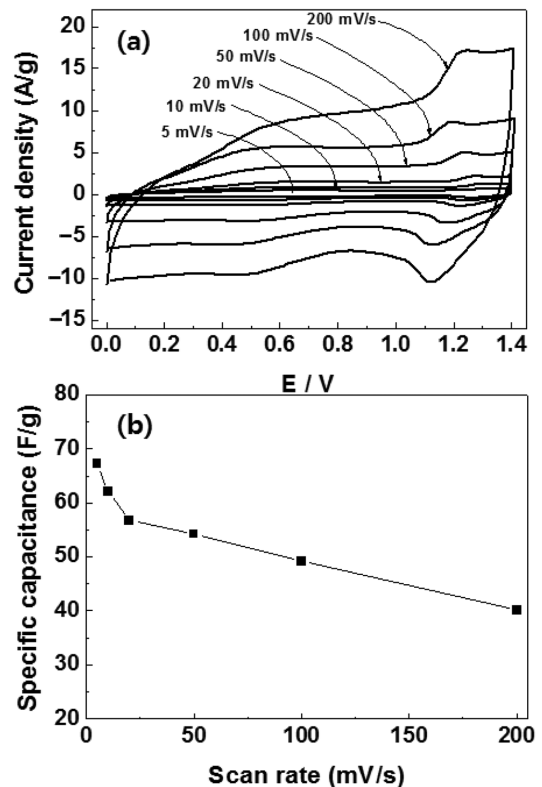


Fig. 6. Cyclic voltammogram of (a)full cell of pouch type, and specific capacitance value of (b)as a function of scan rates.

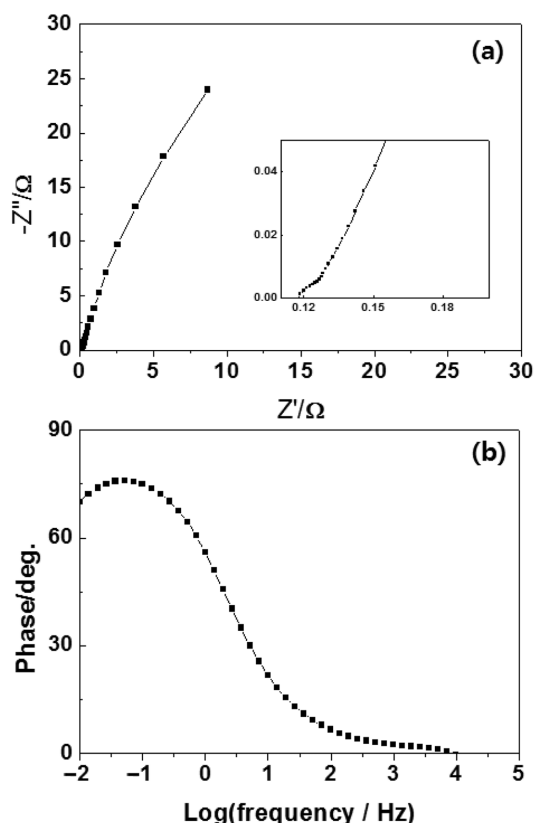


Fig. 7. Impedance spectra of the full cell recorded in the frequency range of 100 kHz to 0.01 Hz at a bias potential of 1.4 V.

측정한 ac impedance 곡선이다. Fig. 7(a)는 매우 낮은 전해질용액 저항(R_s)을 나타내며, 전하의 이동 저항(R_w) 또한 낮음을 보여준다. 특히 1 kHz에서 0.13 Ω의 낮은 등가직렬 저항(Equivalent Series Resistance)을 확인할 수 있다. 이 등가직렬저항 값을 이용하여 아래 식 (1)을 통해 237.7 kW/kg의 출력밀도를 얻을 수 있다.

$$P = \frac{V^2}{4R} \quad (1)$$

여기서, P 는 출력밀도, V 는 전위범위(1.4 V), R 은 등가직렬저항 값을 의미한다.

그리고 Fig. 7(b)에서는 위상각이 낮은 주파수에서도 90° 미치지 못함으로 이상적인 커패시턴스 거동을 나타내지 않음을 알 수 있고, 이는 유사 커패시터 특성에 기인하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

높은 출력 특성을 갖는 수용액계 초고용량 커패시터의 단점인 낮은 에너지 밀도를 극복하기 위하여, 서로 다른 반응 전위를 가진 Co-Mn oxide 복합전극과 활성탄 복합전극으로 구성된 1.4 V의 구동전압을 가진 혼성 커패시터를 제조하여, 그에 따른 전기화학적 특성

을 조사하였다. 제조된 혼성 커패시터는 전해질 용액 자체 저항 및 전하 이동 저항이 낮은 우수한 특성을 확인하였으며, 주사속도 5 mV/s에서 67.3 F/g의 비용량 값과 18.3 Wh/kg의 에너지 밀도, 237.7 kW/kg의 출력 밀도를 나타내었다.

감 사

본 논문은 한밭대학교 교내연구비(2008-0131) 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Yoon, Y. I., Kim, K. M. and Ko, J. M., "Effect of Nickel Foam Current Collector on the Supercapacitive Properties of Cobalt Oxide Electrode(in Korean)," *J. Korean Ceram. Soc.*, **45**(6), 368-373(2008).
2. Kim, Y. I., Yoon, Y. I. and Ko, J. M., "CoMn Oxide/Carbon-nanofiber Composite Electrodes for Supercapacitors," *J. Korean Ceram. Soc.*, **45**(8), 493-496(2008).
3. Reddy, R. N. and Reddy, R. G., "Sol-gel MnO₂ as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors," *J. Power Sources*, **124**(1), 330-337(2003).
4. Wan, C., Azumi, K. and Konno, H., "Hydrated Mn(IV) Oxide-exfoliated Graphite Composites for Electrochemical Capacitor," *Electrochim. Acta*, **52**(9), 3061-3066(2007).
5. Li, J., Wang, X., Huang, Q., Gamboa, S. and Sebastian, P. J., "A New Type of MnO₂·xH₂O/CRF Composite Electrode for Supercapacitors," *J. Power Sources*, **160**(2), 1501-1505(2006).
6. Sivakkumar, S. R., Ko, J. M., Kim, D. Y., Kim, B. C. and Wallace, G. G., "Performance Evaluation of CNT/polypyrrole/MnO₂ Composite Electrodes for Electrochemical Capacitors," *Electrochim. Acta*, **52**(25), 7377-7385(2007).
7. Prabakaran, S. R. S., Vimala, R. and Zainal, Z., "Nanostructured Mesoporous Carbon as Electrodes for Supercapacitors," *J. Power Sources*, **161**(1) 730-736(2006).
8. Takasu, Y. and Murakami, Y., "Design of Oxide Electrodes with Large Surface Area," *Electrochim. Acta*, **45**(25-26), 4135-4141(2000).
9. Hu, C.-C. and Tsou, T.-W., "Capacitive and Textural Characteristics of Hydrous Manganese Oxide Prepared by Anodic Deposition," *Electrochim. Acta*, **47**(21), 3523-3532(2002).
10. Shinomiya, T., Gupta, V. and Miura, N., "Effects of Electrochemical deposition Method and Microstructure on the Capacitive Characteristics of Nano-sized Manganese Oxide," *Electrochim. Acta*, **51**(21), 4412-4419(2006).
11. Broughton, J. N. and Brett, M. J., "Variations in MnO₂ Electrodeposition for Electrochemical Capacitors," *Electrochim. Acta*, **50**(24), 4814-4819(2005).
12. Jin, C. Soo., Lee, Y. S., Shin, K. H., Kim, J. H. and Yoon, S. G., "Fabrication of Aluminum Powder Disk by a Template Method and Its Etching Condition for an Electrode of Hybrid Supercapacitor," *J. Electrochem. Soc.*, **6**, 145-125(2003).