

수퍼커패시터용 산화코발트전극의 세공과 재료구조의 설계

김한주, 신달우\*, 김용철\*, 김성호\*, 박수길  
 충북대학교 공업화학과, \*삼화전기(주) 기술연구소

Design of Pore and Matter Architectures in Cobalt Oxide  
 Electrode for Supercapacitor

Han-Joo Kim, Dal-Woo Shin\*, Yong-Chul Kim\*, Seong-Ho Kim\*, Soo-Gil Park  
 Dept. of Industrial Chemical Engineering, Chungbuk National University  
 \*Samwha Electric. Co. R&D Center

**Abstract** - We describe the preparation of a cobalt oxide in which the solid-pore architecture of the material is controllably varied. All CoO<sub>2</sub> gels derived from CoCl<sub>2</sub>-based sol-gel synthesis, but exhibit markedly different final pore structures based on how the pore fluid is removed from forces that result from extraction are either low or nonexistent. These nanoscale mesoporous materials have higher CoO<sub>2</sub> crystallites. Controlling both the pore and solid architecture on the nanoscale offers a strategy for the design of new supercapacitor and charge-storage materials.

이용 가능하다[5, 7]. 또한, 그 정보의 일부만이 전극물질의 전기화학적 성질에 대한 표면적과 세공구조와 관련된 이용 가능한 것이므로, 본 논문의 목적은 전기화학 캐패시터에서 전극물질로서의 사용에 대한 조절된 세공 구조를 가진 고 표면적 산화코발트 건조겔 분말을 만드는 새로운 졸겔 합성을 개발하는 데 있다[6]. 다른 목적은 입자구조 및 그에 부합하는 CoO<sub>x</sub> xerogel 및 ambigel의 전기화학적 성질에 대해 연구하는 것이다. 전기화학적 기술이 물질의 물리적 성질과 함께 전기화학적 성능과 관련되어 사용되었다.

1. 서 론

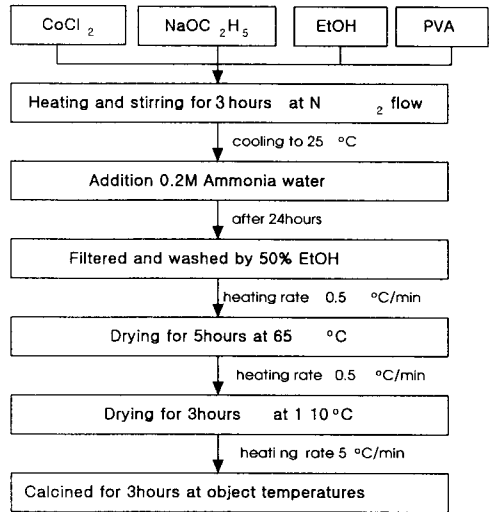
최근에 에너지 저장계의 고출력 장치에 대한 전기화학적 캐패시터에 대한 관심이 많아졌다. 또한 faradaic 과정에 기초한 상대적으로 새로운 pseudocapacitor 장치의 에너지밀도가 전형적인 이중층 커패시터의 용량보다 몇배 많다는 것이 보고되고 있다[1]. RuO<sub>2</sub>와 IrO<sub>2</sub>와 같은 새로운 금속산화물이 pseudocapacitors에 대한 최상의 전극으로 증명되어왔다. 예를 들면, Zheng 등은 매우 높은 전기적 전도도를 가진 졸겔로 생성된 무정형 RuO<sub>x</sub>로부터 주목할만한 760F/g의 비 정전용량을 얻었다[2]. 그러나, 이물질의 단가가 비싸고 다른 새로운 금속물질로의 대체가 제한 요소로 작용하고 있다. 따라서, 상대적으로 높은 용량을 가진 저가의 전극물질을 만들려는 것에 목적을 두어 연구가 진행되고 있다. 예를 들면, Liu 등은 졸겔로 생성된 무정형 금속 NiO<sub>x</sub>/Ni film에 기초를 둔 ultracapacitor를 개발했다[3]. 이 장치의 50~60F/g범위(단일전극에 대한 200에서 256F/g에 준 하는 용량인 비정전용량은 탄소에 기초한 커패시터의 용량보다 상당히 높다. 또한 Srinivasan과 Weidner는 약 240F/g(단일전극)의 상대적으로 높은 비 정전용량을 가진 nickel oxide 커패시터 제작에 대한 전기화학적 방법을 개발했다[4]. 산화코발트 전극물질에 대한 연구도 전자축매[5]와 리튬이온 전지[6]의 다양한 적용에 기인하여 활발히 연구되어왔다. 그러나, 산화코발트는 금속 염의 열분해[1]를 포함한 낮은 표면적 산화를 산출하는 일반적인 제조법 때문에 전기화학적 캐패시터로서의 사용이 설명되지 않았다. 그럼에도 불구하고, 전기화학적 연구 분야에서 졸겔법[7]과 다른 추출공정[5]이 고표면적 금속산화물을 제조하는 방향으로 활발하게 연구되고 있다.

졸겔 공정은 생성물의 조직, 구성, 동질성 및 구조적 성질의 쉬운 제어 때문에 물질을 합성하는 기술 중 가장 발전하는 분야중의 하나가 되었다[1]. 따라서, 어떠한 합성조건이 졸겔로 생성된 물질의 다공성 구조에 영향을 끼치는가에 대한 수많은 연구가 수행되어왔다[2-4]. 그러나, 한정된 정보만이 졸겔로 파생된 코발트 산화물에

2. 실험

2.1 Cobalt oxide power 제조

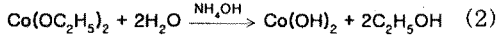
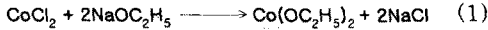
cobalt oxide power 제조에 대한 공정을 scheme 1에 나타내었다.



Scheme 1. Preparation of cobalt oxide gel

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 N<sub>2</sub> gas 삽입 관 및 온도계가 부착되었다. N<sub>2</sub> gas는 불활성분위기를 조성하기 위한 기체로 반응하는 동안 삽입되었다. 이때, 분산제로 PVA를 0.0, 0.5, 1.0 wt%로 첨가하여 전기화학적 거동을 관찰하였다. 혼합물은 3시

간동안 가열과 환류 되었고 실온까지 냉각되었다. 계속 교반 하면서, 0.2M 암모니아수를 떨어뜨려서 하이드로 겔을 이루게끔 하였다. 교반은 24시간동안 진행되었다. 합성의 반응에 대한 요약은 다음과 같다.



식 1과 2의 화학식은 전이금속 알콕사이드의 가수분해와 축합반응을 경유하여 독특한 산화 코발트의 생성을 나타낸 것이다. 그러나, 변환 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 거기서 5시간동안 유지하였다. 그리고 나서 110°C까지 가열되고 다시 5시간 유지하였다. 마지막으로 소성온도까지 분당 5°C의 상승속도로 가열되고 거기서 3시간 유지하였다.

## 2.2 전기화학적 측정

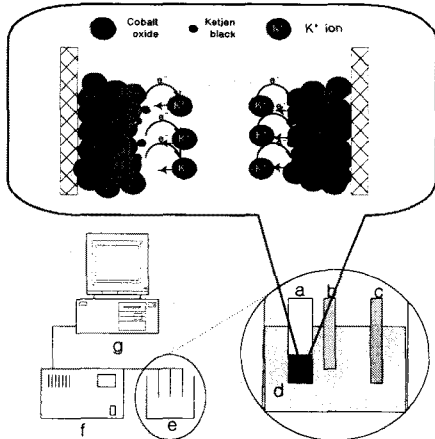


Fig. 1. Electrochemical measurement system

전기화학적 성질을 알아보기 위해 Cyclic voltammetry와 충방전 측정은 Wonatech사의 WBCS 3000 battery cycler system을 사용하였다. Fig. 1에 측정 장치 및 전극반응에 대한 것을 나타내었다. 삼상전극계가 전기화학적 측정에 사용되었다. 작업전극(Fig. 1a)은  $\text{CoO}_x$  건조겔이 10wt%의 PVdF로 결합되었다. 전극제조방법은 blade casting법을 사용하였다. 산화코발트

트 전극은 약 100 $\mu\text{m}$ 의 두께로 고르게 압착되었으며 0.5 $\text{cm}^2$ 인 사각 조각으로 절단되었다. 두 개의 니켈 거울에 2 $\text{tons}/\text{cm}^2$ 로 압착되었다. 백금망이 상대전극(Fig. 1b)으로 사용되었고 은/염화은 전극이 참조전극(Fig. 1c)으로 사용되었다. 1M의 KOH 용액이 전해질로 사용되었다. 모든 전기화학적 측정은 실온에서 수행되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 SEM images

Fig. 2는 제조된 Cobalt oxide xerogel의 PVA 함량에 따른 morphology상태를 SEM image를 통해서 비교한 것이다. 모든 image는 100,000배의 배율로 고정하여 200nm scale에서 측정하였다. Fig. 2(a)는 PVA를 첨가하지 않은 상태에서 건조된 겔의 image이다. 입자들이 10~200nm까지 불규칙한 상태로 형성되었다. Fig. 2(b)는 PVA를 0.5 wt% 첨가한 image이다. 생성된 코발트 옥사이드 겔의 입자들이 균일하게 10nm정도의 크기로 이루어져 있다. Fig. 2(c)는 PVA를 1 wt% 첨가한 시료이다. 과도한 PVA의 함량이 분산제로서의 역할보다는 응집제로서의 역할을 함으로써 코발트 옥사이드 덩어리를 형성하는 것으로 사려된다.

### 3.2 분산제 첨가에 의한 용량변화

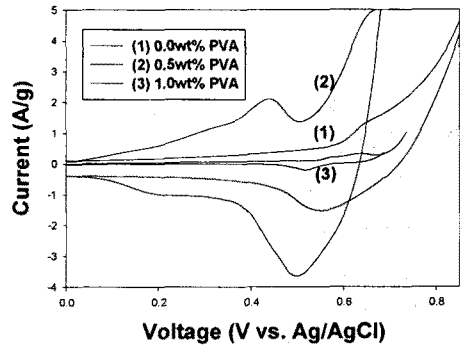
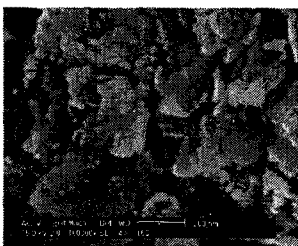
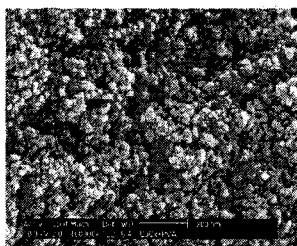


Fig. 3. Cyclic Voltammograms of Cobalt oxide xerogels by PVA content ratio

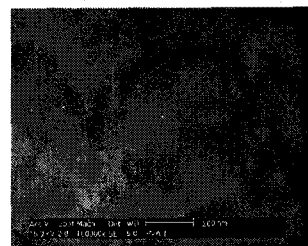
분산제인 PVA의 첨가가 코발트 옥사이드 전극의 산화환원 거동에서 어떠한 영향을 주는 지를 관찰하기 위해서, Cyclic voltammetry를 측정하였다. 5mV/s의 주사속도로 -0.5~1.0V의 전위범위에서 수행되었다.



(a) 0.0 wt% PVA



(b) 0.5 wt% PVA



(c) 1.0 wt% PVA

Fig. 2. SEM images of the fresh  $\text{CoO}_x$  xerogels by different PVA content ratio.

PVA를 첨가하지 않았을 때는 전형적인 코발트 옥사드 겔의 산화환원 거동이 관찰되었으며, 0.5 wt% PVA를 첨가 하였을 때는 적절한 분산제로 작용하여 많은 량의 전류밀도가 활발한 산화환원반응을 일으킴을 알 수 있었다. 하지만, 과도한 PVA가 응집제로 작용하였을 때는 전기화학적 산화환원 거동이 거의 미세하게 나타났다. 정확한 용량 변화를 알기 위해, 정전류 방전 측정을 하였다. 정전류 방전곡선에서도 동일한 결과가 도출되었으며, 이를 Fig. 4에 나타내었다. 2.5mA/s의 정전류로 0.0~0.65V의 전압범위에서 측정하였다. 가장 적합한 0.5 wt%일 때는 400F/g의 용량이 나왔지만, 1.0wt% 이 때는 1/6의 정도의 용량인 70F/g가 검출되었다.

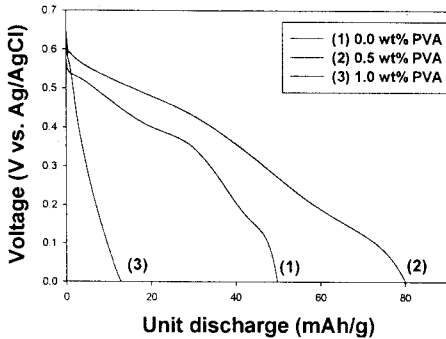


Fig. 4. Effect of the PVA content ratio on the constant current discharge curves of the  $\text{CoO}_x$  xerogels.

### 3.3 겔 형태에 따른 전기화학적 특성

졸겔 법에서 금속산화물의 세공과 구조를 변화 시킬 수 있는 방법중의 하나가 gel-type에 의한 방법이다. 코발트 옥사이드 겔을 제조할 시 최종 소성단계까지 만들어진 xerogel-type과 소성전 단계인 세척과정에서 대기중에서 휘발성이 강한 hexane과 같은 휘발성 용매를 사용한 ambigel-type이 있다. Cobalt oxide 제조시 PVA를 1.0 wt% 첨가한 샘플을 xerogel과 ambigel 형태로 제조하여, 두가지 형태에 대한 전기화학적 거동을 Fig. 3에 관찰하였다. Fig. 5에 나타나듯이, gel-type 과는 상관없이 환원피크(0.47V)와 산화피크(0.6V)가 검출되었다. 하지만, xerogel 경우는 매우 미량이지만, ambigel 경우는 매우 큰 전류밀도를 가진 CV가 검출되었다.

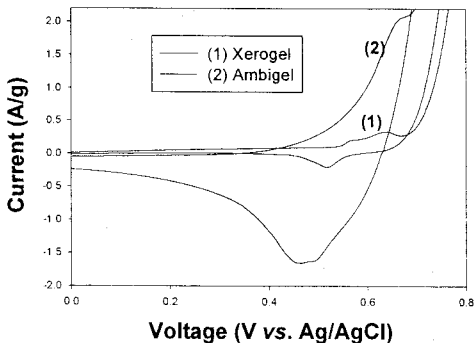


Fig. 5. Cyclic voltammograms of cobalt oxide gel by two different gel-type.

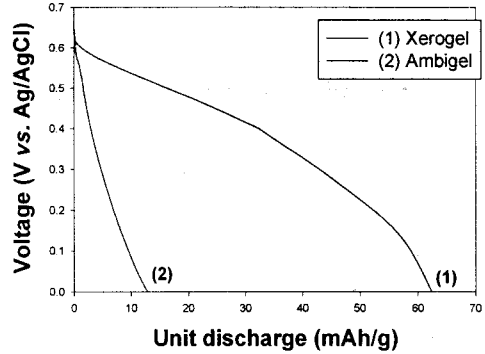


Fig. 6. Effect of the two different gel-types on the constant current discharge curves of the  $\text{CoO}_x$  gels.

Fig. 4에서와 동일한 방법으로 gel-type에 따른 정전류 방전용량을 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. Xerogel 경우 70F/g가 나왔지만, ambigel 일 때 340F/g의 용량이 나왔다. PVA가 적절하게 사용된 0.5wt% PVA를 첨가한 xerogel에 상당한 수준이다.

## 4. 결 론

수퍼커패시터용 산화코발트 전극용 산화코발트 겔을 제조할때의 첨가제 및 세척방법의 다양성에 의해 산화코발트 겔의 세공 및 구조를 개선하는 방향으로 연구가 진행되었다. PVA의 함량에 따른 전기화학적 특성에서는 적절한 함량(0.5wt%)을 가졌을 때 최대의 용량이 얻어졌지만, 과도한 함량(1.0wt%)은 오히려 응집제로 사용되어서 급격한 용량의 감소를 초래하였다. 세척과정에서 구분되어지는 xerogel과 ambigel의 전기화학적 거동에서는 ambigel이 xerogel보다 훨씬 많은 용량을 가질 수 있음이 확인되었다.

## 감사의 글

본 연구는 삼화전기(주)의 공동연구수행 및 재정적 지원에 의해 수행되었으므로, 이에 감사드립니다.

## (참 고 문 헌)

1. B. E. Conway. *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1539 (1991).
2. B. E. Conway, in *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, in *Electrochemistry of Semiconductors and Electrodes*, J. McHardy and F. Ludwig, Editors, p. 297-355, 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).