

수퍼커패시터용 수용성 고분자 젤 전해질의 전기화학적 특성

Electrochemical Characteristics of Aqueous Polymeric Gel Electrolyte for Supercapacitor

김한주, 石川正司, 森田昌行, 박수길
(Han-Joo KIM, Masashi ISHIKAWA, Masayuki MORITA, Soo-Gil PARK)

Abstract

We have reported to make nanostructured cobalt oxide electrode that have large capacitance over than 400F/g (specific capacitance) and good cycleability. But, It had serious demerits of low voltage range under 0.5V and low power density. Therefore, we need to increase voltage range of cobalt oxide electrode. we report here on the electrochemical properties of sol-gel-derived nanoparticulate cobalt xerogel in 1M KOH solution and aqueous polymeric gel electrolyte. In solution electrolyte, cobalt oxide electrode had over than 250F/g capacitance consisted of EDLC and pseudocapitance. In gel electrolyte, cobalt oxide electrode had around 100F/g capacitance. This capacitance was only surface EDLC. In solution electrolyte, potassium ion as working ion reacted with both of layers easily. However, In gel electrolyte, reacted with only surface-active layer. Its very hard to reach resistive layer. So, we have studied on pretreatment of electrode to contain working ions easily. We'll report more details.

Key Words : Supercapacitor, Electrolyte, Gel, Polymer, Electrode

1. 서론

Supercapacitor는 computer memory의 back up power source, camera flash장치, laser 그리고 pulsed light의 발전기등에 사용된다[1~3]. 미래사회는 전자제품의 초소화, 휴대화, 고수명화에 중점을 두기 때문에 이러한 요구에 만족하는 동력장치의 개발은 절대적으로 필요하다[4~6].

충북대학교 공업화과
(청주시 흥덕구 개신동동 산 48,
Fax : 043-273-8221
E-mail : hjkim@trut.chungbuk.ac.kr)

본 연구실에서는 금속산화물중의 하나인 코발트 옥사이드를 사용하여 수퍼커패시터용 전극을 제조하는데 연구를 기울여왔다[7]. 지난 2000년도 하계 및 추계 발표에서는 코발트 옥사이드를 나노사이즈의 초미세한 분말로 제조하는데 성공하였음을 보고하였고, 그때의 용량이 단일전극 기준 400F/g 이상임을 확인한바 있다. 또한, 다른 금속산화물인 망간옥사이드를 사용하여 커패시터 전극으로서의 응용에 관한 보고도 하였다. 이는 RuO₂ 와 IrO₂ 와 같은 금속산화물이 pseudocapacitors에 대한 최상의 전극으로 증명되어 온 것과 맥을 같이 한다. 또한, 2001년도 하계 발표에서는 코발트 옥사이드와 PVA를 사용하여 용량을 600F/g 이상으로 향상

시키는 것을 보고하였다.

하지만, 단일전극 용량을 많이 향상되었지만, 작업 전압이 매우 낮아 파워밀도가 낮다는 치명적인 단점이 있다. 따라서, 본 연구에서는 이러한 낮은 구동전압을 향상시키고자, 새로운 수용성 고분자 젤 전해질을 제조하여 기존의 코발트 옥사이드 전극과의 전기화학적 거동을 관찰하였다.

2. 실험

2.1 전극 및 전해질 제조방법

실험에 사용된 코발트 옥사이드 분말의 제조법은 이미 지난 학회때 보고하였으며, 그와같은 방법으로 제조된 나노구조의 코발트 옥사이드를 전극 활물질로 사용하였다. 결합제로는 PTFE를 사용하였으며, 도전재로는 Acetyl black을 사용하였다.

제조된 전극을 직경 5mm의 펀치를 이용하여 원형의 시편을 만들어 집전체인 Ni mesh에 부착하여 작업 전극을 제조하였다.

전해질은 1M의 KOH 용액과 1M의 $[K]^+$ 이온이 함유된 수용성 고분자 젤 전해질을 사용하였다. 고분자 전해질은 물을 용매로 사용하고 KOH를 염으로 PAA(polyacrylic acid)를 매트릭스로 사용하였다.

2.2 전기화학적 측정

제조된 코발트 전극을 작업전극으로 사용하였으며, 참조전극으로 Ag/AgCl전극을 사용하였다. 상대전극으로 백금판을 사용하였으며, 고분자 젤 전해질을 사용할 때에는 참조전극으로 Ag wire를 사용하여 전기화학 셀을 구성하였다. CV는 Hukkuto denki의 fuctional generator를 사용하였으며, CCD는 Toho사의 charge-discharge cycler를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 코발트 전극의 함량비에 따른 용량 변화

코발트 옥사이드 전극의 최적 함량비를 결정하기 위해서, 결합제, 도전재, 코발트의 함량비를 다르게 하여 수용액상에서 측정하였다(Fig. 1). 코발트 옥사이드는 내부저항이 높아 도전재의 함량이증가함에 따라 용량이 향상되는 것을 보였다. 도전재의 부재에 따라 pseudocapacitance가 안 나타나고 electric double layer capacitance(EDLC)가 나타나

반면, 도전재가 최적으로 첨가된 샘플에서는 EDLC용량 뿐 아니라, pseudocapacitance도 관찰되었다. 또한, Fig. 2의 사이클 성능을 비교할때에도 안정된용량을 보였다. 따라서, 본 연구에는 cobalt oxide 75wt%, Acetylene black 20wt%, PTFE 5wt%를 기준으로 전극을 제조하여 전기화학적 측정을 수행하였다.

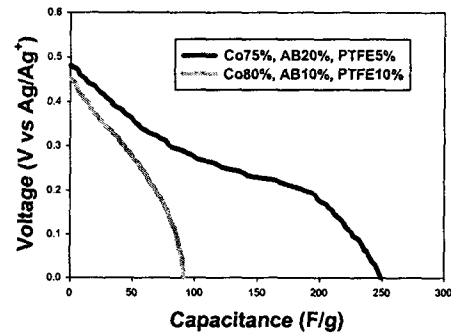


Fig. 1. Capacitance changes by different content ratio of cobalt oxide electrode

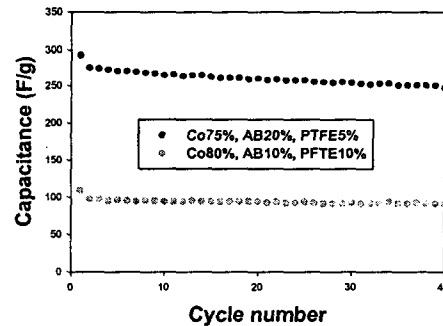


Fig. 2. Cyclability of cobalt oxide electrode by different content ratio

3.2 수용액 전해질과 수용성 고분자 젤 전해질에서의 전기화학적 특성

코발트 옥사이드 전극의 수용액상에서의 거동과 고분자 전해질에서의 거동을 비교 평가하였다 (Fig. 3). 수용액상에서의 거동은 워킹이온이 $[K]^+$ 이온이 침투하기 쉬우므로 표면 EDLC 용량 및 내부 pseudocapacitance가 관찰된 반면, 수용성 폴리머 젤 전해질 상에서는 표면 EDLC 용량밖에 관찰되지 않았다. 하지만, 구동 전압이 0.4V에서 0.8V

로 2배가까이 증가하였으므로 파워밀도에 있어서 는 거의 같은 용량임을 알수 있었다.

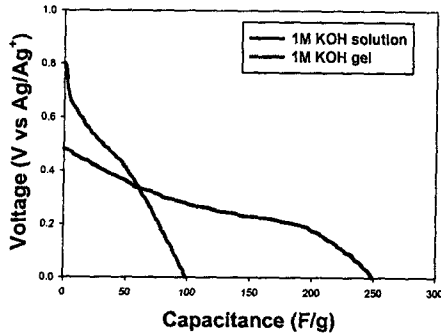


Fig. 3. Constant current discharge curves of cobalt oxide electrode by different electrolyte type

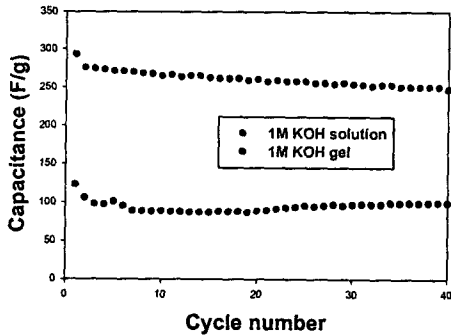


Fig. 4. Cyclability by different electrolyte type

Fig. 4에서 관찰된 것처럼, 수용성 전해질에서는 사이클의 수가 증가될수록 용량이 감소하는 반면, 수용성 고분자 젤 전해질에서는 사이클 수가 증가할수록 용량이 증가함을 보였다. 이는 고분자 전해질을 사용했을 경우, 표면에서의 반응이 사이클의 증가에 따라, 워킹이온이 $[K]^+$ 이온이 전극 내부에 침투해가는 것을 알수 있다. 따라서, 워킹이온이 전극의 내부에 용이하게 침투할수 있도록 적합한 전처리과정이 필요하다는 것을 알 수 있었다.

3.3 전처리에 따른 코발트 전극의 용량 변화

전극 내부에 워킹이온이 용이하게 침투할수 있도록

전처리 실험을 수행하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

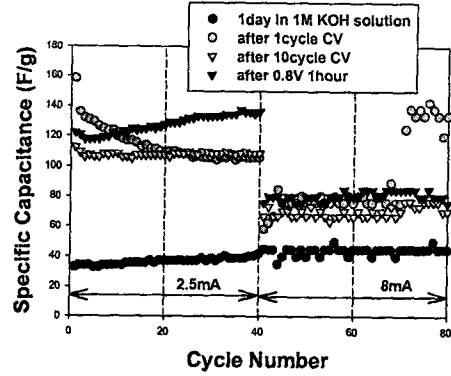


Fig. 5. Capacitance changes of cobalt oxide electrode by different pretreatment

전처리 과정은 고분자 전해질을 사용하기 전에 코발트 전극에 워킹이온을 삽입 시키는 과정으로 사용된 방법은 cyclic voltammetry 법 과 정전압 충전법을 사용하였다.

Cyclic voltammetry 법은 0.0V부터 0.8V까지를 1M의 KOH수용액을 전해질로 사용하고 Ag/AgCl 전극을 참조전극으로 구성하여 1mA/s의 주사속도로 산화와 환원 과정을 거치는 방법이다. 1cycle일 때와 10cycle일 때의 성능을 비교한 결과 용량에 있어서의 변화는 거의 없었다. 따라서, 1cycle의 CV 만으로도 충분한 워킹이온 삽입이 이루어진 것으로 사려된다. 또한, 커패시터의 특성인 고속충방전 특성을 고려하여, 방전전류밀도가 2.5mA일 때 와 8mA일 때 의 성능을 비교하였을 때 우수한 커패시터로서의 특성이 나타났다.

정전압 충전법은 전압을 0.8V로 일정하게 유지시키면서, 1시간 충전을 시키는 방법으로 표면에 산화막을 형성시킴으로서 비표면적을 증가시키는 작용이 있다. CV법과 비교해볼 때 저 전류 방전인 2.5mA/s 일때는 사이클의 증가에 따라서 용량이 매우 우수하게 형성되는 것을 관찰하였지만, 8mA에서는 일정한 용량을 나타냄을 알수 있었다.

Fig. 6은 전처리과정중에서 가장 우수한 성능을 보인 1cycle CV 충전을 한 샘플의 사이클을 나타낸 것이다. 전처리비교 측정후 다시 100cycle의 충방전 결과 매우 안정적이면서도 우수한 용량이 관찰되었다. 콜롱효율도 평균 95%이상의 고 효율을 보였다. 콜롱효율은 방전용량을 충전용량으로 나누

것을 의미한다. 따라서, 본 전극이 충방전이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

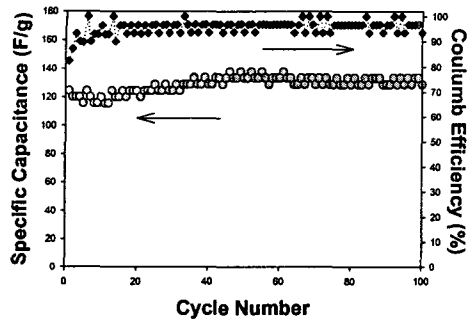


Fig. 6. 싸이클에 따른 용량 및 쿨롱효율의 변화

4. 결론

코발트 옥사이드 전극의 구동전압을 높이기 위해 새로운 타입의 수용성 고분자 젤 전해질을 제조하였다. Pseudocapacitor용으로 기존에는 수용액 전해질만을 사용해온 것에 비해 수용성 고분자 젤 전해질을 사용했을 경우 0.8V이상의 구동전압을 얻을 수 있었으며, 워킹이온이 충분히 충전될 수 있도록 전처리 실험을 수행했을 경우 CV법이 정전압 충전법 보다 훨씬 뛰어나다는 것을 알 수 있었다. 아직 초기의 연구 개발 단계이지만, PAA를 사용한 수용성 고분자 전해질은 매우 매력적인 성능 및 장점을 가지고 있다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청의 2001년도 지역 컨소시엄 사업[과제번호: 충북대 2001-9]의 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] V. Srinivasan and J. W. Weidner, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L210 (1997).
- [2] T. Maruyama and S. Arai, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1383 (1996).
- [3] F. Svegli, B. Orel, M. G. Hutchins, and K. Kalcher, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1532

(1996)

- [4] F. Svegli and B. Orel, *J. Sol-Gel Sci, Technol.*, **8**, 765 (1997)
- [5] Y. Takasu, S. Onoue, K. Karneyama, Y. Murakami, and K. Yahikozawa, *Electrochem. Acta* **39**, 1993 (1994).
- [6] B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1539 (1991).
- [7] H. J. Kim, S. G. Park, *Electrochemistry*, Vol **69**, No 11, p54 (2001).