

수퍼커패시터용 Co/PVA복합전극의 전기화학적 특성

Electrochemical characteristics of Co/PVA composite electrode for supercapacitor

이희우*, 김한주*, Takeo OHSAKA**, 박수길*
(Hee-Woo Lee*, Han-Joo Kim*, Takeo OHSAKA**, Soo-Gil Park*)

Abstract

Very fine cobalt oxide ambigel powder were prepared using a unique solution chemistry associated with the sol-gel process. The mesoporous structure of the initial gel is maintained by removing fluid under conditions where the capillary forces that result extraction are either low or no existent, are either low or nonexistent. Controlling both the pore and solid architecture on the nanoscale offers a strategy for the design of supercapacitor. But CoO_x have the low voltage, so we experiment using Co/PVA composite electrode.

Key Words : Cobalt Oxide, supercapacitor, sol-gel, ambigel

1. 서론

최근에 정보통신산업의 발달과 휴대용 장치의 개발이 급속도로 진행되면서 초소형, 고용량 축전 장치의 개발이 요구되어졌다. 따라서 이러한 요구를 충족하기 위한 높은 에너지 저장과 파워 밀도를 가지는 수퍼커패시터 개발이 활발하게 연구되고 있다. 현재 Supercapacitor 연구에서는 탄소와 전이 금속 산화물과 같은 고 표면적을 가진 전극물질의 개발에 초점이 맞추어져 개발되어 왔다. 그 중 많은 전이금속산화물들이 뛰어난 성능을 가진 전극물질로 연구되어 왔다. 최근에는 황산수용액에서 수용성 RuO_x 이 720F/g의 매우 높은 비축전용량을 가진 것이 발견되었는데, 이것은 산화환원반응이 이들 물질의 벌크로 스며드는 것과 표면에 흡착하는 것에 의해 많은 비축전용량을 가질 수

있다. RuO_x 계는 높은 비축전용량을 주지만, 가격이 매우 비싸다는 단점이 있다.

이전 연구에서는 금속산화물인 CoO_x 를 ambigel로 제조하여 좋은 결과를 얻었으나 구동전압이 낮아 실용적인 사용이 어려웠다.

따라서 본 연구에서는 CoO_x 에 고분자를 혼합하여 복합전극을 제조하여 전기화학적 거동을 살펴보았다.

2. 실험

2.1 CoO_x 합성

시약은 cobalt chloride($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sodium ethoxide($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$), dehydrated ethanol($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), ammonium hydroxide(NH_4OH)와 potassium hydroxide(KOH), PVA(Poly Vinyl Alcohol), DMF(N,N Dimethyl Formamide, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$)가 정제 없이 사용되었다. cobalt chloride, sodium ethoxide를 몰비가 1:2가 되게 준비하고 PVA, dehydrated ethanol과 함께 삼구 플라스크에서 65°C로 가열하

* : 충북대학교 공업화학과
(청주시 개신동 산48,
fax : 043-273-8221,
E-mail: unira@hanmail.net)
** : 동경공업대학 전자화학과

면서 교반하였다. N₂ gas는 반응하는 동안 삽입되었다. 3시간 뒤에 0.2 M 농도의 암모니아수를 50 ml를 첨가하였다. 교반은 24시간 동안 진행되었다. 합성의 반응에 대한 요약은 그림1과 같다.

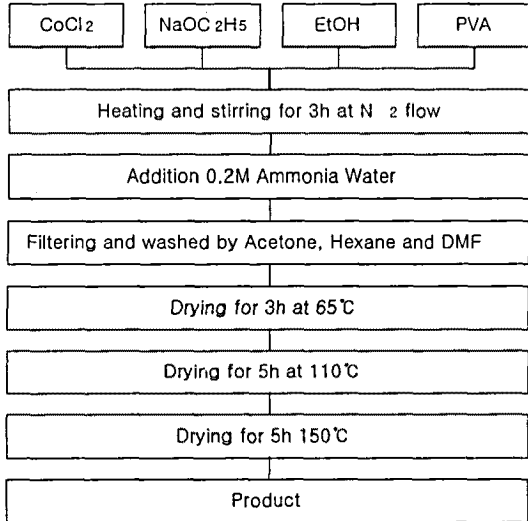
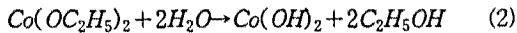
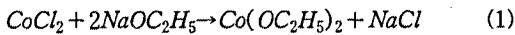


그림 1. CoOx ambigel의 합성방법



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 졸·겔로 생성된 석출물을 생성한다. 하이드로 겔로부터 NaCl을 제거하기 위해서, 겔을 acetone과 hexane으로 감압 여과하였다. DMF는 CoOx를 소성 시 균열을 방지하기 위하여 첨가하였다.

2.2 전극 제조

위에서 얻은 생성물은 2가지 방법으로 전극을 구성하였다. 우선 생성물인 CoOx와 도전제 그리고 바인더를 혼합하여 전극을 만들었다. 또한 생성물과 KOH gel, 도전제를 혼합하여 건조시킨 다음 건조된 물질을 바인더와 혼합하여 전극을 만들었다.

측정 시 SCE(Saturated Calomel Electrode)를 Reference전극으로 백금망을 Counter 전극으로 사

용하여 측정하였다. 전해질로는 수용성전해질(KOH 수용액)과 고분자전해질(KOH Gel)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

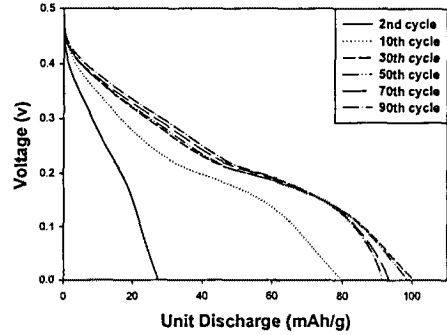


그림 2. CoOx전극의 수용성 전해질에서의 정전류방전 곡선

그림2는 CoOx 전극의 수용성 전해질에서의 정전류방전 곡선을 나타낸 것이다. 전해질은 KOH 수용액을 사용하였다. 위의 그림에서 나타나는 것과 같이 2번째 Cycle과 10번째 Cycle 사이에서의 커다란 용량의 차이는 K⁺이온이 전극에 흡착과 탈착되면서 전극의 표면에서 전극의 내부까지 이동을 하여 성능이 향상되었다는 것을 나타내 주고 있다. 30번째 Cycle부터 90번째 Cycle 이후로는 안정된 성능을 보여주고 있다. Cycle 성능은 90%로 아주 좋은 성능을 보였다. 그리고 용량은 단일전극 용량 550F/g으로 계산되었으며 구동 전압은 0.4V였다.

그림3은 수용성전해질과 고분자전해질에서의 CoOx/Gel 복합전극의 정전류방전 곡선을 나타낸 것이다. 수용성전해질을 사용하였을 경우에는 단일전극 용량 250F/g이 나왔으며 구동전압은 0.4V였다. 고분자전해질을 사용하였을 경우에는 구동전압은 0.8V로 상승하였으나 단일전극용량은 100F/g으로 수용성전해질을 사용하여 측정한 용량과 비교하면 작은 용량을 보였다. 이런 결과는 working 이온인 [K⁺] 이온이 고분자 전해질과 전극사이에서 흡착과 탈착할 때 수용성 전해질을 사용할 때에는 이온의 이동이 빠르게 이루어지기 때문에 용량이 크게 나왔으나, Gel 전해질에서는 이온의 이동이

빠르지 않기 때문에 working 이온이 전극의 내부로 흡착하는 데 시간이 필요하기 때문에 수용성 전해질을 사용할 때보다 작은 용량을 보였다. 이것을 확인하기 위한 Cycle 성능 비교를 그림4에서 확인할 수 있다.

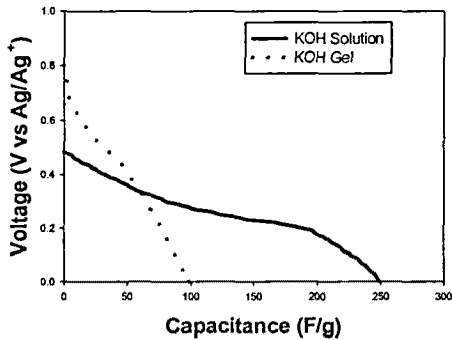


그림 3. 수용성전해질과 고분자전해질에서의 CoOx/Gel 복합전극의 정전류방전 곡선

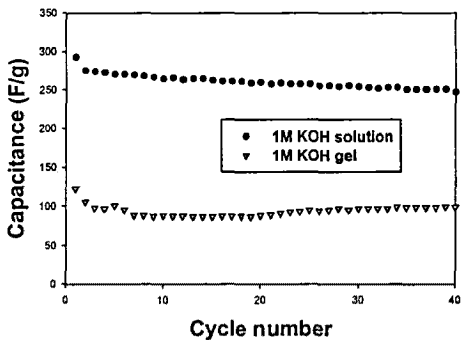


그림 4. 수용성전해질과 고분자전해질에서의 CoOx/Gel 복합전극의 Cycle 성능

그림4는 그림 3에서 측정된 전극의 Cycle 성능을 비교한 것이다. 수용성전해질과 고분자전해질을 사용하였을 때 두 전해질 모두 Cycle 성능은 우수하게 나타났다. 하지만 수용성 전해질을 사용하여 측정하였을 때에는 시간이 지남에 따라 용량의 감소를 보이고 있다. 그러나 고분자 전해질을 사용하여 측정하였을 때에는 조금씩 용량이 증가하고 있는 것으로 볼 때 그림3에서 수용성전해질과 고분자전해

질에서의 전극의 용량의 차이를 working 이온이 전해질에서의 이동 속도의 차이에 의해 용량의 차이가 나타남을 설명할 수 있다.

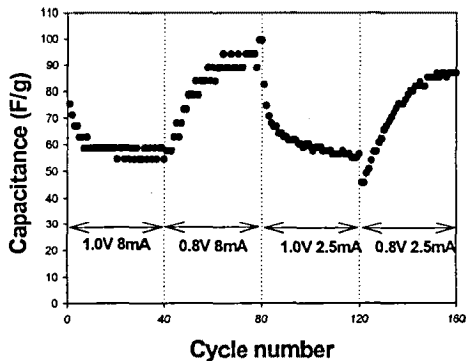


그림 5. Gel 전해질을 사용할 때 전압범위와 전류밀도에 따른 효과

그림5는 Gel 전해질 사용 할 때 전압을 1.0V와 0.8V로 하고 전류 밀도를 8mA(고속), 2.5mA(저속)으로 주었을 때를 비교 실험한 것이다. 우선 전류 밀도를 비교하여 보면 고속으로 방출할 때와 저속으로 방출할 때의 그래프를 비교하면 변화가 거의 없는 것으로 보아 아주 좋은 커패시터로서의 특성을 보여주고 있다. 그리고 전압을 1.0V로 하였을 때와 0.8V로 작게 하였을 때를 비교하면 0.8V로 하였을 때 용량이 증가하는 것을 보여주었다.

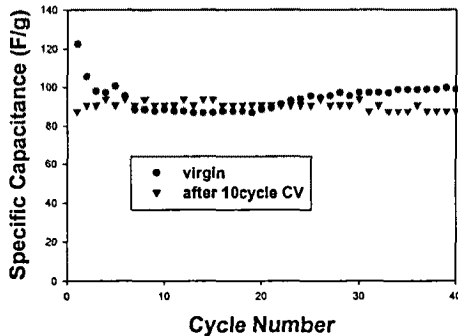


그림 6. 고분자전해질을 사용하였을 때 전처리의 유·무에 따른 Cycle 성능비교

그림6은 전처리의 효과에 대한 실험으로 이전 실험에서 순수한 CoOx를 사용하였을 때는 전처리를 한 것과 하지 않은 것의 성능차이가 컸으나 고분자전해질을 사용하였을 때는 10번째 Cycle 이후로는 전처리를 하지 않은 것과 전처리를 한 것의 차이는 거의 없었다.

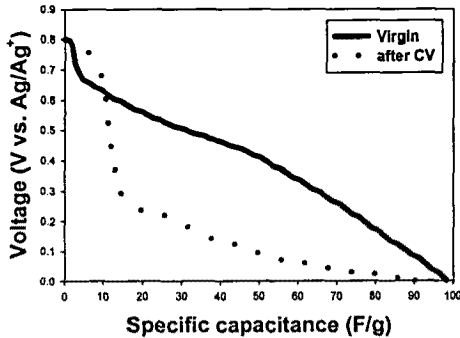


그림 7. 고분자전해질을 사용하였을 때 전처리의 유·무에 따른 정전류방전곡선 비교

그림7은 고분자전해질을 사용하였을 때 전처리 유·무에 따른 정전류방전곡선으로 그림6의 Cycle 성능과 비교해 보면 그림6에서는 전처리의 유·무에 관계없이 성능은 비슷하였지만 전처리를 하지 않았을 경우에는 좋은 커패시터 성능을 보여주는 것을 알 수 있다.

4. 결론

이전의 실험에서 CoOx 전극은 단일전극용량 550 F/g으로 아주 좋은 성능을 보였으나 구동전압이 0.4V로 낮아 실제적인 커패시터 구성 시 실용적 사용이 어려웠다. 본 실험에서는 코발트 전극의 구동전압을 높이기 위해 CoOx에 고분자를 혼합하여 복합전극을 제조하여 전기화학적 거동을 관찰한 결과 수용성 전해질을 사용하였을 때는 CoOx의 용량인 400 F/g의 용량을 가졌지만, 구동전압의 향상이 거의 없었다. 하지만 고분자전해질을 사용하였을 때는 용량이 150 F/g으로 작은 반면, 전압이 0.8V로 향상이 되었다. 또한 이전의 순수한 CoOx 전극과 달리 전처리를 하지 않아도 안정된 Cycle 성능을 가짐을 볼 수 있다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] Chuan Lin, James A. Ritter, and Branko N. Popov, "Characterization of Sol-Gel-Derived Cobalt Oxide Xerogel as Electrochemical Capacitors", J. Electrochem. Soc., vol. 145, no. 12, pp. 4097-4103, December 1998.
- [2] B. E. Conway. J. Electrochem. Soc., 138, 1539 (1991).
- [3] 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).
- [4] S. Trasatti and P. Kurzweil, Plat. Met. Rev., 38, 46 (1994).
- [5] S. Sarangapani, B. V. Tilak and C. P. Chen, J. Electrochem. Soc., 143, 3791 (1994).
- [6] I. D. Raistrick, in Electrochemistry of Semiconductors and Electrodes, J. McHardy and F. Ludwig, Editors, p. 297-355, Noyes