

DAAQ와 SPEEK를 이용한 전고상 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성

김진용, 김홍일, 김한주, 박수길
충북대학교

Electrochemical Characteristics of all solid supercapacitor based on DAAQ(1,5-diaminoanthraquinone) and SPEEK(sulfonated polyether ether ketone)

Jin-Yong Kim, Hong-Il Kim, Han-Joo Kim, and Soo-Gil Park
Chungbuk National University

Abstract : Supercapacitors are promising devices for delivering high power density. Digital communications, electric vehicles and other devices that require electrical energy at high power levels in relatively short pulses have prompted considerable research on supercapacitors. In recent years, solid electrolytes have been investigated for supercapacitors. Solid electrolytes are advantageous over liquid electrolytes in respect of easy handling and reliability without electrolyte leakage. In this preliminary study, an electrochemical supercapacitor in all solid configuration has been fabricated using CNF-DAAQ and poly-vinylidene fluoride(PVdF). A new type of Supercapacitor was constructed by using carbon nanofibers(CNFs) and DAAQ(1,5-diaminoanthraquinone) monomer. DAAQ was deposited on the carbon nanofibers by chemical polymerization with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ as oxidant in the 0.1M H_2SO_4 . Dried SPEEK powder was mixed with N-methyl pyrrolidone to make 10 wt.% solution in an ultrasonic bath, the slurry was cast over a glass substrate heated to 70°C for solvent evaporation. And then we used solid electrolyte of SPEEK. The unit cell consist of DAAQ-CNF/electrolyte/Pt. From the analysis, it is clear that surface of carbon nanofibers was quite uniformly coated with DAAQ. The performance characteristics of the supercapacitors have been evaluated using Cyclic Voltammetry.

Key Words : Supercapacitor, CNFs, DAAQ, SPEEK

1. 서 론

최근 과학문명의 발달은 비디오카메라, 휴대용 전화 등 전자기기와 자동차의 이용을 가속화하였고 사회생활의 필수적인 문명기기가 되었다. 그러나 이것들은 폐기물의 증가, 공해유발 등 환경적인 측면에서 큰 피해를 주고 있어 이에 대한 방안으로 무공해, 고용량 긴 수명을 가진 대체에너지 활용기술이 요구되고 있다.

커패시터에 사용하는 전해질의 선택은 용량에 매우 중요한 역할을 하는데 기존에 사용하는 액체 전해질은 높은 Power density를 갖는 반면 누전과 단락의 단점을 가지고 있어 점점 전고상 전해질의 사용이 활발해 지고 있는 추세이다. 전고상 전해질은 종래의 액체 전해질에 비해 용액이 누출되는 문제가 없고, 높은 충방전 효율을 지닌 화학 전지를 제공할 수 있고, 여러 가지 모양의 전지 제조가 가능하다.

따라서 본 연구는 Supercapacitor용 전극 재료로 CNFs를 전도성 고분자인 DAAQ를 코팅하여 파워밀도 및 에너지 밀도를 향상시켜 이를 슈퍼커패시터용 전극으로 응용하고자 하였다. 전해질은 고상의 SPEEK를 사용하였다.

2. 실험

2.1 전극의 제조

CNFs(Carbon nanofibers)를 0.1M H_2SO_4 의 용매에 분산시킨 후 DAAQ monomer의 양을 변화시켜주면서 넣

고 Sonication을 시켰다. 각각의 wt%비로 증가시켰다. 이때 잘 분산된 탄소와 고분자물질의 합성을 돕기위해 산화제로 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Ammonium persulfate)를 사용하여 48시간 동안 계속적으로 Sonication을 시킨다. 48시간 후 여과시켜 합성분말을 60°C 진공오븐에서 24시간을 건조시켰다. 위와 같이 제조된 CNFs/DAAQ 분말을 전극활물질로 사용하기 위해 NMP(N-Methylpyrrolidone)의 용액에 균일하게 분산을 시켰다. 분산된 용액을 집전체 위에 반응 면적 $1 \times 1(\text{cm}^2)$ 의 크기로 drop coating을 하여 진공오븐에서 25°C, 24시간 건조하여 전극을 제조하였다.

2.2 Membrane의 제조

우선 PEEK의 전처리를 위하여 24시간동안 120°C의 오븐에서 건조시킨다. H_2SO_4 , 200이는 24시간동안 충분히 교반시킨 후 영김을 방지하기 위하여 전처리한 PEEK를 조금씩 조금씩 넣어준다. 그것이 잘 섞여지기 위해서 실온에서 7시간동안 교반을 시켜준 후 열응용을 이용하여 냉각시킨다. 냉각시킨 SPEEK를 증류수를 이용하여 씻어준 후 pH를 5이상까지 높여주고 pH를 높인 SPEEK는 다시 건조기에 넣어주어 24시간동안 건조시킨 후 NMP용매에 녹여 슬러리를 만들어 유리판에 코팅하여 membrane을 제조하였다. 전기 화학적 특성을 확인하기 위해, 전해질은 4M H_2SO_4 와 제조된 고체전해질인 SPEEK를 사용하였고 Ag/AgCl을 Reference 전극으로 백금 망을 Counter 전극으로 사용하여 전형적인 Half Cell을 구성하였다.



Scheme 1. PEEK에서 SPEEK의 구조변화

이렇게 제조된 membrane의 구조적인 변화는 Scheme 1. 과 같이 도시화 할 수 있다.

3. 결과 및 토의

제조한 CNF 및 DAAQ를 이용한 전극제조는 이미 본 연구실에서 제조하여 연구를 수행하였다.

제조된 전해질인 SPEEK membrane의 표면을 관찰하기 위해서 SEM을 이용하였다. 그림 1(a)에서 균일하고 조밀한 표면의 membrane을 제조하였음을 확인하였다. 균일하고 조밀한 표면은 전해질로서의 membrane의 높은 충·방전 효율을 가질 수 있다. 또한 sulfonation 시켜주므로 인해서 전도도의 향상시켜 기존에 고상 전해질이 가지고 있던 계면저항을 줄여 줄 수 있는 조건을 형성하였다.

제조된 SPEEK membrane의 sulfonation을 확인하기 위해서 FT-IR을 측정하였다. 그림 1(b)에서 보는바와 같이 3500~3000(cm^{-1}) 피크사이에서 OH기와 acidic group을 확인할 수 있었고, 1500~1000(cm^{-1}) 피크 사이에서는 SO_3^- 의 sulfon group를 보임으로써 sulfonation 됨을 확인할 수 있었다.

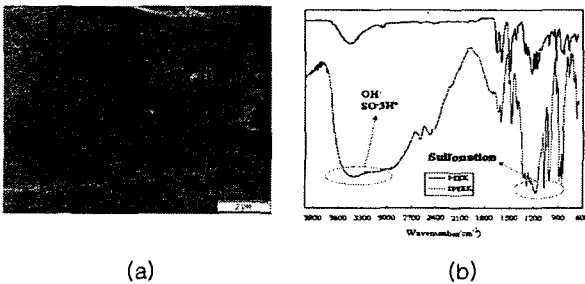


그림 1. (a)SPEEK의 SEM micrograph.
(b)PEEK & SPEEK의 FT-IR Spectroscopy

또한 전기화학적 거동을 관찰하기 위해서 Cyclic Voltammetry 법을 이용하여 Potential window를 확인하였다. 초기상태의 전극의 반응을 알아보기 위해서는 비교적 쉽고 간단한 방법이다. 그림 2(a)의 Potential window는 전해질은 SPEEK로 사용하고 Potential 값을 -1~3 V의 범위에서 측정하였으며 carbon paper를 집전체로 사용한 CNFs 및 DAAQ를 전극으로 사용하였다. 이 결과 -1~3V까지에서의 안정성을 확인할 수 있었다. 그림 2(b)의 Cyclic voltammogram은 주사속도 50mV/s로 DAAQ의 산화환원 거동을 확인하였다. 확인한 결과 전위차 0.75V의 부근에서 피크를 확인하였다. 그러나 전도성 고분자의 고질적인 문제점은 열화 및 내구성이다. 결과적으로는 사이클 수명 및 용량의 제한을 가져온다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 본 연구실에서 이미 선행된 나노성유위

에 전도성 고분자인 DAAQ를 정전기적으로 흡착을 시켜 줌으로써 이러한 문제점을 해결하였고, CNFs와 DAAQ의 질량비를 1:4로 하여 4M의 황산 전해질에서 약 7Ah/kg의 용량을 보이고 있음을 확인하였다. 단일 용량으로 DAAQ는 이론적 용량치보다는 현저히 낮은 1.4 Ah/kg의 용량을 보이고 있으며 약 5배의 용량 증가를 보이고 있음을 고찰하였다.

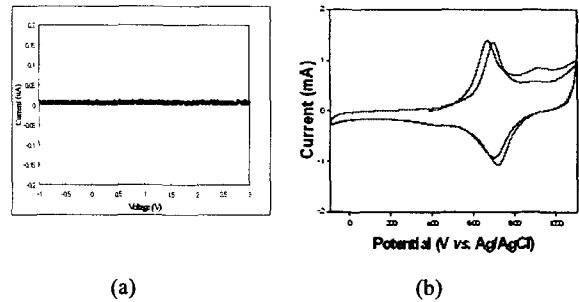


그림 2. Cyclic Voltammograms of DAAQ/SPEEK/DAAQ
(a)SPEEK에서의 Potential window
(b)DAAQ전극의 Cyclic voltammogram

4. 결론

본 연구는 액체 전해질에서의 단점을 보완하여 각각의 우수한 전기 화학적 성질을 향상시키고자 전해질에 대하여 연구되었다. 액체 전해질이 아닌 전고상 전해질을 사용함으로써 액체 전해질에서의 누전과 단락의 단점을 보완한 안정성을 Potential window를 통하여 확인할 수 있었다. 그러나 액체 전해질에서의 용량만큼 고체 전해질에서도 그만큼의 용량변화 연구가 필요하였다. 액체 전해질인 4M의 황산에서는 7 Ah/kg의 용량을 보이고 있으며 이보다 향상된 용량 증대를 모색해야 할 것이다. 이는 계면저항을 줄여주는 것이 관건이라고 생각된다. 그러므로 앞으로 충·방전 테스트 및 임피던스 측정을 통한 특성평가 연구를 계속적으로 병행하여야 한다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] 이희우, 김한주, 김성호, 박수길, "Supercapacitor용 CoOxambigle의 전해질에 따른 전기화학적 특성", 전기전자재료학회 01'년도 하계 학술대회 논문집, 2권 2호, pp749-752, 2001
- [2] S. Suematsu and K. Naoi, "Quinone-introduced oligomeric supramolecule for supercapacitor", Journal of Power Sources, Vol. 97-98, pp. 816-818, 2001.