

스크린 프린터에 의한 광캐패시터용 카본 전극 제작

(Screen-printed carbonaceous materials for photocapacitor electrode)

최우진* · 광동주* · 성열문* · 하순호*

Woo-Jin Choi*, Youl-Moon Sung*, Dong-Joo Kwak*, Soon-Ho Ha*

경성대학교 전기전자공학과

Abstract

Photo-capacitor electrodes are attracting great attention because of their high capacitance and potential applications in electronic devices. Carbon capacitor, active carbon capacitor and its combination will be fabricated using simple sandwich capacitor electrode method as carbonaceous material on each type of capacitor electrodes with 20 x 15 mm cell size. Carbon/active carbon cell was fabricated using sol-gel process with 120°C dry temperature in 1 hour and using sintering process with 500°C in 2 hour. The effect of sintering temperature on carbon properties was also investigated with X-ray diffraction technique to get the best sintering temperature. The detail of fabrication process will be explained. Elemental composition in electrode material can be measured using quantitative spectroscopic as and a cyclic voltammetric technique was used to study the combined effects of electrode material and effect of annealing temperature and also time on the capacitance of thermally treated in capacitor electrode. In this work, characterization impedance technique is used to measurement of capacitance and giving complementary results. Active carbon as carbonaceous material has a better capacitance in charge/discharge process with mean thickness 32µm and with particle size 1µm to 4.5µm in 20 x 15 mm sample size of capacitor electrode.

1. 서론

본 연구에서는 광캐패시터 전극을 탄소성분의 두가지 물질을 사용하여 간단한 샌드위치 구조로 제작하였다. Carbon and active carbon 은 탄소성분 물질로서 동일한 방법으로 제작시 어느 것이 더 효율이 높은지 조사하였다. 표면적이 넓은 active carbon은 캐패시터 전극물질로서 적합하고 다양한 분야에 사용되는 물질이다. 하지만 실제경우, 이런 탄소성분으로 캐패시터를 제작하면 탄소성분 물질들의 표면분석이 어렵고 캐패시터 자체의 특성 또한 복잡해 지게 된다. 이러한 현상이 나타나는 가장 큰 이유는 나노급의 다공질 지름이 너무 작아 유기체인 전해질 이온들이 제대로 침투하지 못하기 때문이다. 본 연구에서는 캐패시터 전극을 제작시에, 스퍼터링법, chemical vapor deposition, 졸겔 연소법, 열처리법 등의 제작과정을 자세히 기술해 보았다.[1.2]

제작과정에서 carbon and active carbon 파우더를 페이스트로 제작하여 도전성 유리 위에 도포한다. 탄소성분 물질은 열처리시 용점이 낮아 입자들이 서로 들러붙을 가능성이 있다. 본 연구에서는,

carbon powder를 450~520 oC 에서 2 시간동안 열처리를 실시 한 후 간단한 제작방법을 통해 캐패시터 전극을 제작하고 이 제작방법을 자세히 기술하였다.[2.3]

2. 본론

2.1. 실험

탄소성분 물질들로 제작한 캐패시터 전극은 간단한 샌드위치 구조로서 구성물질이 다른 3가지 종류로 제작하였다. 그림1. 은 캐패시터 전극의 구조를 보여준다.

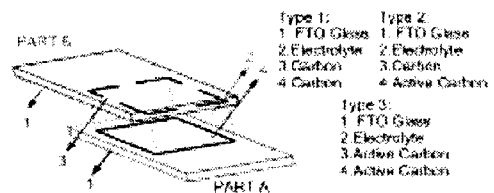


그림1 Photo-capacitor electrode illustration

각 셀의 크기는 20mm x 15mm이고 카본과 활성 카본으로 만든 페이스트를 사용하여 제작하였다. 캐패시터는 크게 두 부분으로 나눌 수 있고 그 사이에는 전해질을 주입 시켰다. 페이스트는 졸겔 연

소법을 사용하여 만들었으며 이 전체과정에 대해 연구하였다.

2.1.1 Carbonaceous material preparation

Carbon/active carbon Titanium Iso-propoxide 15ml에 담그고 2-propanol 100ml에 1시간동안 교반시킨다. 이 과정에서, 카본/활성카본 파우더 0.4g을 수용액에 첨가시키고 NH₄OH수용액10~15ml를 아주 천천히 첨가시키며 sol 상태가 될 때까지 교반시킨다. 이과정이 끝나면 sol상태의 카본 또는 활성카본을 120°C 에서 2시간동안 건조시켜 gel상태로 만든다. 건조된 gel상태의 물질은 450~520°C 에서 2시간동안 열처리를 거치게 된다. 이 열처리 과정은 고품질의 파우더를 생산하기 위해 꼭 필요한 과정이다. 표1. 은 카본 페이스트의 공정조건을 나타낸다. [3,4]

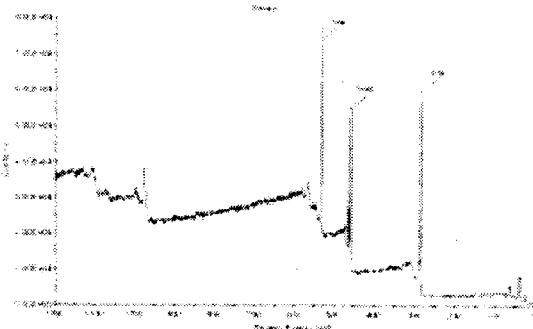
표1. Carbon paste manufactures condition

Carbon	A	B	C	D
Dry temperature	120°C	120°C	120°C	120°C
Time	120 min	120 min	120 min	120 min
Sintering temperature	450°C	480°C	500°C	520°C
Time	120 min	120 min	120 min	120 min

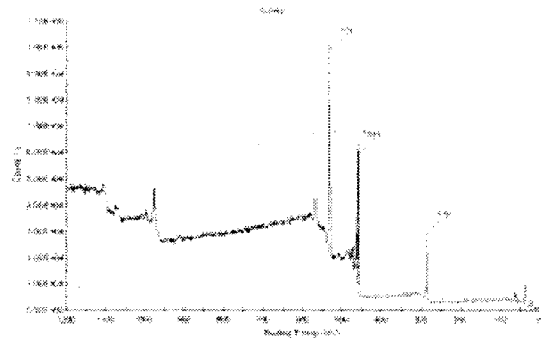
카본 파우더 1g과 α-terpineol 2ml 그리고 ethyl cellulose 0.7g을 에탄올 100ml에 넣고 1시간 동안 초음파세척기를 이용하여 용해 시키도록한다. 이과정이 끝나면 에바포레이터를 통해 에탄올 성분을 제거하여 카본/활성카본 페이스트를 만들 수 있게 된다. carbon and active carbon의 페이스트는 동일한 조건에서 제작하여 비교되어 진다.

3. 결과 및 토론

커패시터전극의 구조와 물리적인 특징은 XRD, XPS의 alpha step에 의한 특성으로 되어있고, 전극 물질의 기본적인 구성물은 XPS 같은 분광 양을 사용하여 측정할 수가 있다. 이 자료에서, carbon and active carbon의 기본적인 구성물은 그림. 4에서 볼 수 있다.



(a)



(b)

그림. 4. XPS

(a) carbon and (b) active carbon

그림4에서 x-ray photoelectron spectroscopy의 carbon을 볼수있다. 또한 XPS 분광의 정밀한 검사를 통해 촉매 구조에 관한 추가적인 정보를 알 수 있다. 2개의 실험에서, carbon and active carbon 에서 관측된 signal의 결과는 3개의 peak로 구분되어진다. O 1s의 광전자의 peak와 C 1s는 energy range 0에서 1200eV로 나타난다. In carbon, O 1s 광전극 peak는 536.6 eV이며 대개 카본은 산소 결합력 덕분이다. O 1s signal은 강하게 감소한다. C 1s 스펙트럼은 291.7의 main peak이고, 흑연의 carbon 으로 간주된다. 536.6 eV 에서는 C-O functional group에 해당된다. 산소는 carbon과 TI에 접합된다. Ti 2p3의 결합에너지는 462.3 eV 이다. 같은 분석을 이용하여, active carbon의 O 1s, Ti 293과 C 1s는 같은 결합에너지의 커패시터 전극으로 발견된다. 산소는 536.25 eV의 active carbon으로 결합하고, Ti 2p3의 에너지결합력은462.3eV로 carbon과 같다.[5]

Alpha step 은 평균 32 μm 두께의 carbon 샘플 4 개인 carbon의 세포 두께를 알기 위해 사용된다. 비교를 위해서 Active carbon paste는 carbon과 같은 두께를 가지고 있어야 한다. (두께 30~40 μm) 최고의 샘플을 얻기 위해서 carbon의 높은 순도는 이 보고서에서 중요한 부분이다. carbon powder는 500도의 sintering 온도에서 2시간 동안 하는 것은 더 높은 순도의 carbon을 얻는데 보다 온도를 높이고 방전과정의 효율을 더 높인다. XRD를 사용한 그림5는 각각의 sintering temperature의 비교를 나타낸다. carbon powder의 XRD패턴은 co-precipitation으로 준비되었고, 450~520°C의 온도에서 회석되었다. 표1에서, sintering 온도의 차이는 커패시터전극의 최대 용량을 알 수 있는데 분석된다. XRD를 사용한 그림. 5에서도 또한 각각의 sintering temperature 의 비교를 볼 수 있다. [6,7]

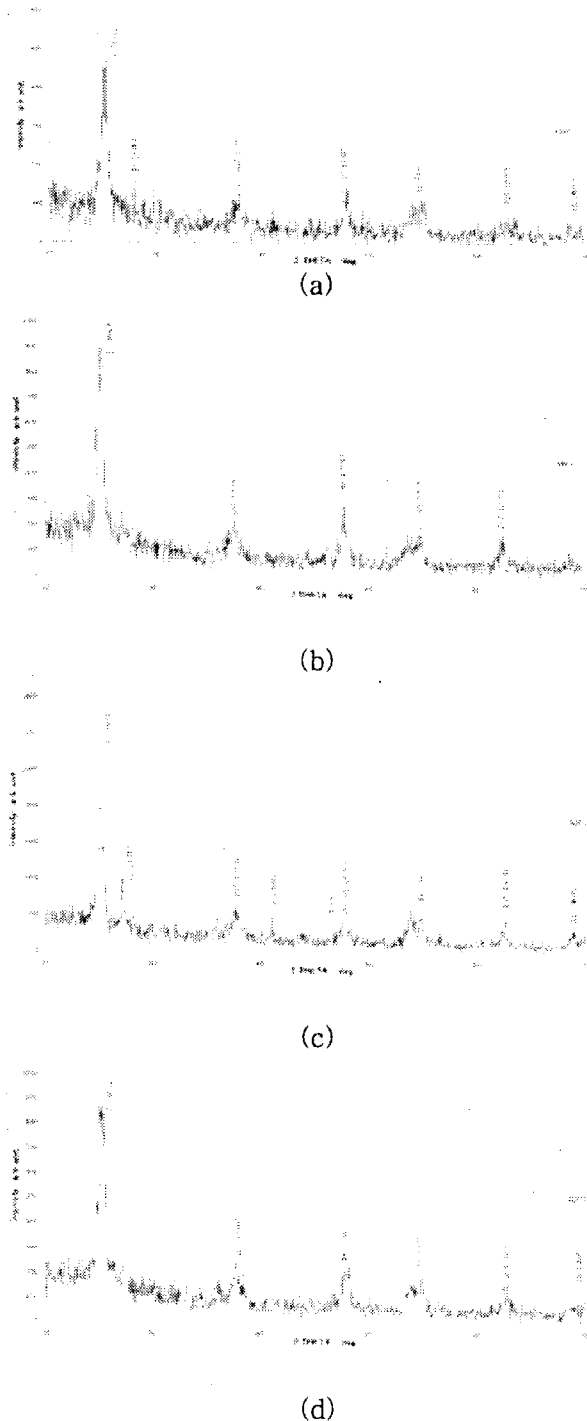


그림.5 XRD pattern of carbon with different sintering temperature (a) 450°C (b) 480°C (c) 500°C (d) 520°C

X-ray XRD 사용하는 그림 5번은 또한 각각의 sintering temperature 비교가 보여졌다. 공동 투과와 450~520°C로 석회화시킨 준비된 carbon powder XRD 패턴이다. 500°C의 carbon powder는 매우 날카로운 diffraction peaks와 매우 폭넓은 고립된 diffraction, 크리스탈 라인이 보여진다. 더 좋게 개발된 sintering temperature 비교를 통하여 다양한 carbon는 diffraction 반응이 보인다. 일반적인 carbon는 $2\theta = 25^\circ$ 나 오버랩된 100과 101

(10peak로서 일반적으로 확인된) 최대 $2\theta = 42^\circ$ 에서 002 최대 diffraction을 보인다. 퇴적된 높이 L_c , 그래피틱 마이크로-크리스탈리티는 002 peak의 폭으로써 확정되었다. 가열된 carbon은 25와 42° 근처에서 발생된 양쪽의 de peak를 가열온도의 증가와 함께 찾았다. 그것들은 역시 마이크로 크리스탈라인 구조와 carbon의 독특한 표면면적 사이에 기하학적인 관계를 말해준다. 상호관계가있는 사이즈 그리고 마이크로 크리스탈리티의 스타킹은 마이크로 프로시티와 높은 표면적과 함께 깊게 연합되었다. 크리스탈리티들 사이에 작은 크리스탈리트 두께와 짧은 범위 배열은 거대한 높은 표면적 활동된 carbon의 알기위해서 필요하다.[8]

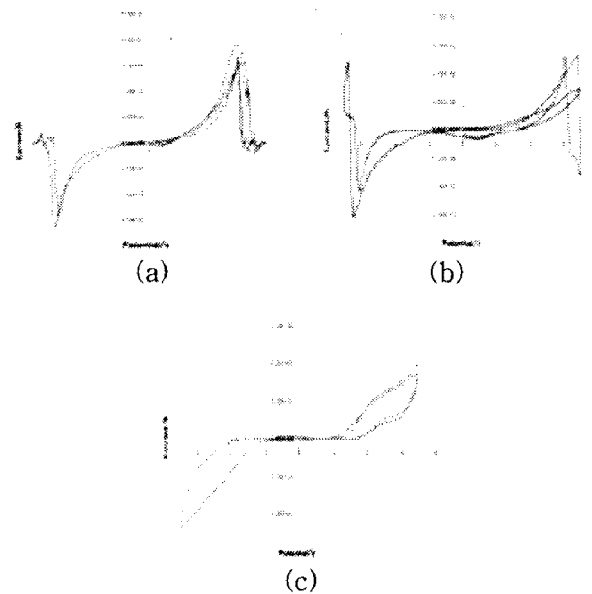


그림.6 Cyclic voltammograms characteristics (a) carbon-carbon (b) active carbon-carbon (c) active carbon-active carbon

다른 극재료로써 순환하는 전압전류계는 전극 커패시터의 전기화학의 특성과 이런식으로 각각의 커패시터를 위한 특정 커패시턴스 양을 정하는 것을 결정하는것에 사용되어졌다. 그림. 6은 carbon의 순환하는 전압전류계와 active carbon을 커패시터극의 전극으로 보여진다. 포텐셜 극은 다른극재료 50mV/s에서 -3.5 과 3.5 V사이에서 자세히 조사했다. 볼트암모그램은 carbon-carbon 극재료안에선 2.645 V 와 -2.815 V, active-carbon 재료에선 3.415 V 와 -3.205 V 그리고 3.48 V 와 3.48 V에서 재해석된 peak를 알 수 있다. 현재의 peak안에서 $3.258e-02$ 에서 $3.719e-02$ 사이의 carbon 재료, $1.325e-02$ 부터 $6.966e-03$ 사이의 active carbon-carbon 재료, 그리고 $9.917e-03$ 부터 $8.785e-03$ 까지의 active carbon재료는 퍼텐셜이 지난 임계제한으로 갔을 때 증가됨이 있다.

c-v 특질안에, active carbon은 전극 표면위에서 많이 변하지 않는다. 그때 다른 극재료는 극으로부터 그때 땀다. 그리고 현재 증가하는 것을 증가된 잠재성의 함수로써 허락한다.

특성임피던스 과정은 각각의 전극물질과 커패시터 충전시간을 비교 할 수 있게 결정된다. 임피던스 결과는 커패시턴스 장치, 전해질저항 그리고 그자체의 전해 질물질의 결합으로 결정 되어진다. 전극 공간에 주어진 두께단위체적에 따른 커패시턴스 그리고 전극 간격의 사이는 특성임피던스 효과를 가진다. 그림7은 3 가지 다른 전극 물질의 특성 임피던스를 보여주고있다. 임피던스의 의존 시간을 생각해보면, 20kHz의 주파수 영역에서 커패시터내에서 빠르게 이동되는것을 알수있다 (50 s times constant). Active carbon 물질은 또 다른전극 보다 보다 높은 임피던스를 가진다.

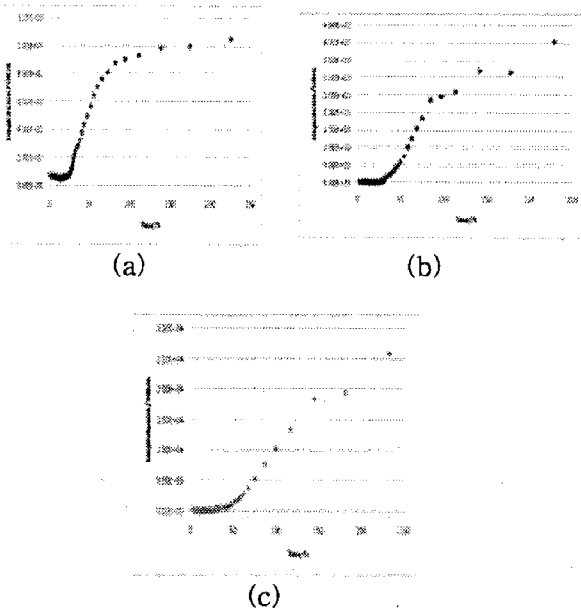


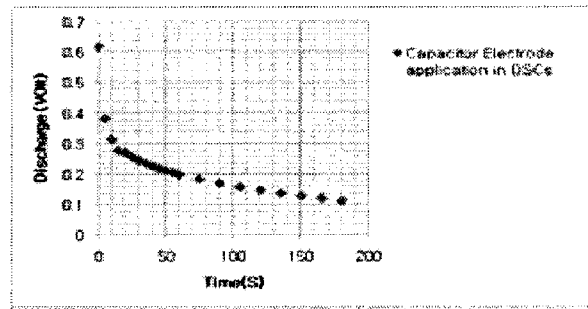
Fig. 7. Impedance characteristics
 (a) carbon-carbon (b) active carbon-carbon
 (c) active carbon-active carbon

본 연구에서는 광 커패시터에 사용하기 위한 커패시터전극 제조에 초점을 두었다. 커패시터는 탄소성분 물질을 사용하여 제작하였고 10 x 10 cm 크기의 dye sensitized solar cells (DSC's)에 결합하여 그 특성을 분석하였다. 이번 실험을 통해 제작한 커패시터는 DCSs 에 충분히 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

그림. 8 Discharging characteristic in capacitor electrode application

그림. 8 은 커패시터의 충전방전 특성을 나타낸 그림으로 시간이 흐름에 따라 일정하게 전압이 감소하

는 것을 확인 할 수 있다. 실험에서는 DSCs를 사용하지 않은 상태에서 진행한 결과이다.[7,8]



4. 결론

본 연구에서는 광커패시터 전극을 간단한 샌드위치 구조로 제작하였다. 20mm x 15mm 크기의 3가지 종류의 샘플을 제작하여 분석한 결과 양쪽전극 모두 active carbon을 사용해 제작한 샘플의 임피던스 특성이 더 높게 나왔다. 임피던스의 의존 시간을 생각해 보면, 20kHz의 주파수 영역에서 커패시터내에서 빠르게 이동되는것을 알수있다. (50s times constant). 이번 연구를 바탕으로, 500°C 온도에서 2 시간동안 만든 simple sandwich capacitor는 높은 carbon의 순도 그리고 보다 효과적인 방전과정 ol-gel 방법을 사용하여 평균 32µm 각각의 커패시터 평균두께를 가질수있었다. c-v 특성에서, active carbon으로 제작한 전극이 다른 전극보다 일정한 특성을 보이며 전류특성 또한 더 큰 변화를 보이는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서는 active carbon을 사용한 광 커패시터를 제작하였고 이를 바탕으로 다양한 분야에 응용될수있을 것이라 기대된다.

참고 문헌

- [1] B. O'Regan, M. Graetzel, "A low cost high efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO2 film Nature 353 (1991) 737.
- [2] T.Miyasaka, T.N.Murakami, "An efficient self-charging capacitor for direct storage of solar energy," 85, 3932 (2004).
- [3] A. Gamard, G. Campet, B. Jousseume, T. Toupance, New Fluorinated Stannic, "Compounds as Precursors of F-Doped SnO2 Materials Prepared by the Sol-Gel Route," Chem. 38 (1999) 4671.
- [5] Cordier, P., and Daukhan, J.C (1991), "Water Speciation in quartz: A near infrared study," Laboratoire de Structure et Proprietes de l'Etat Solide (1991), France.
- [6] C. Liewhiran, and S. Phanichphan, "Doctor-bladed thick films of flame-made Pd/ZnO nanoparticles for ethanol sensing (2007)," Thailand.
- [7] T.Miyasaka, T.Waatanabe, A.Fujishima, and K.Honda, Nature (London) 277,638 (1978)
- [8] K.Kumar, R.K.Saxena, and J.N. Bohra, "Correlation between adsorption and x-ray diffraction studies on viscose rayon based activated carbon cloth," University of Delhi, 1997.