

수퍼커패시터 응용을 위한 EGaIn 액체 금속 전극의 전기화학 특성 연구

소주희¹ · 구형준^{2†}

¹한국생산기술연구원 융합생산기술연구소, ²서울과학기술대학교 화공생명공학과대학교

Study on the Electrochemical Characteristics of a EGaIn Liquid Metal Electrode for Supercapacitor Applications

JU-HEE SO¹, HYUNG-JUN KOO^{2†}

¹Research Institute of Industrial Technology Convergence, Korea Institute of Industrial Technology, 143 Hanggaul-ro, Sangnok-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do, 426-910, Republic of Korea

²Dept. of Chemical & Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science and Technology, 232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 139-743, Republic of Korea

Abstract >> Recent years, supercapacitors have been attracting a growing attention as an efficient energy storage, due to their long-lifetime, device reliability, simple device structure and operation mechanism and, most importantly, high power density. Along with the increasing interest in flexible/stretchable electronics, the supercapacitors with compatible mechanical properties have been also required. A eutectic gallium-indium (EGaIn) liquid metal could be a strong candidate as a soft electrode material of the supercapacitors because of its insulating surface oxide layer for electric double layer formation. Here, we report the electrochemical study on the charging/reaction process at the interface of EGaIn liquid metal and electrolyte. Numerical fitting of the charging current curves provides the capacitance of EGaIn/insulating layer/electrolyte (~38 F/m²). This value is two orders of magnitude higher than a capacitance of a general metal electrode/electrolyte interface.

Key words : Eutectic Gallium-indium liquid metal(갈륨-인듐 공융합금), Supercapacitor(수퍼커패시터), Oxide layer(산화막), Electrochemistry(전기화학), Electric double-layer(전기 이중층)

1. 서 론

다양한 에너지 저장소자 중, 최근 수퍼커패시터 (supercapacitor)에 대한 관심이 증가하고 있다. 수퍼커패시터는 작동 온도 범위가 넓고, 수명이 길며, 비교적 간단한 구성을 가지기 때문에 대형/소형화가 용

이하다는 장점을 가진다. 특히, 급속 충전이 가능하며, 수 초에서 수 분의 짧은 시간에 높은 에너지를 발산하는 고출력 동력원으로써, 소형 전자기기부터 군사용 장비, 운송 수단의 시동 시스템 및 보조 전원 등 다양한 응용 분야에 사용될 수 있다. 지금까지 물리적 전하 흡착을 이용한 전기 이중층 커패시터(Electric double-layer capacitors), 전기화학적 반응을 이용한 의사커패시터(pseudocapacitors), 그리고 두 가지 메커니즘을 모두 활용하는 하이브리드 커패시터 등 다

[†]Corresponding author : hjkoo@seoultech.ac.kr

Received: 2016.3.16 in revised form: 2016.4.11 Accepted: 2016.4.30

Copyright © 2016 KHNES

양한 형태의 수퍼커패시터가 연구 보고 되었다¹⁾. 특히 최근에는 휘고 늘어날 수 있는 형태의 전자 소자들이 개발되면서, 이러한 소자들과 동일하게 유연한 기계적 물성을 가지면서 안정적으로 에너지를 공급할 수 있는 수퍼커패시터 개발이 요구되고 있으며, 그래핀, 탄소나노튜브, 전도성 고분자 등을 이용한 초유연성 커패시터가 지속적으로 발표되고 있다²⁻⁶⁾.

갈륨-인듐 공융합금(Eutectic gallium-indium, 이하 EGaIn)은 녹는점이 약 15.5°C로 상온에서 액체의 물성을 가지는 금속이다⁷⁾. 이 액체 금속은 구리 등의 고체 금속과는 달리 외부의 물리적 힘에 의해서 쉽게 모양이 변형되고 회복될 수 있기 때문에 연성 전자 소자 등에서 고체 금속을 대체할 수 있는 물질로 연구 되고 있다. 이 금속은 진공 상에서 수은과 유사한 높은 표면 에너지를 가지기 때문에 구형을 이루지만, 대기 중에서는 산소와 반응하여, 표면에 얇은 갈륨 산화막을 형성하고, 이 산화막이 표면 에너지를 낮추어 구형(spherical shape) 이외의 다른 형태로 조형될 수 있다⁸⁾. 이러한 특성 때문에 종횡비가 큰 선(1차원)이나 면(2차원) 모양을 이루어 크게 휘고 늘어날 수 있는 안테나, 랩온어칩(Lab on a chip), 금속 도선, 메모리 소자 등을 개발하는데 이용되었다⁹⁻¹⁴⁾.

EGaIn 표면에 자연적으로 형성되는 산화막은 전기적 절연 물질이기 때문에, EGaIn 금속 전극을 전해질에 담근 후 전압을 가하면 전기 이중층을 형성한다. 이러한 EGaIn 표면에서의 충,방전 현상을 이용하면 액체 금속 전극과 전해질로 이루어진 초유연성/신축성 수퍼커패시터 개발도 가능할 것이다. 본 논문에서는 EGaIn의 수퍼커패시터 응용 가능성을 살펴보기 위해, EGaIn 전극과 전해질로 이루어진 계면에서의 전압-전류 곡선을 전기화학적으로 분석하여, 이를 통해 EGaIn/산화막 계면의 커패시턴스를 계산해본다. 산화막을 환원시키는 전압을 EGaIn에 가할 경우, 충전 전류와 패러데이 전류가 나타나는데, 충전에 의한 전류 곡선을 수식을 이용해 fitting하여 EGaIn/

산화막 전극의 커패시턴스와 전해질의 저항을 구할 수 있다. 또한 산화막이 없는 백금 전극의 커패시턴스와 EGaIn 전극의 커패시턴스를 비교하여, EGaIn 표면에 형성되는 산화막이 커패시턴스에 미치는 영향에 대해서 알아본다.

2. 실험방법

EGaIn 전극 표면의 전기화학적 특성 분석을 위하여, Fig. 1(a)와 같은 장치를 구성하였다. 일반적인 soft-lithography 방법을 이용해, polydimethyl siloxane (PDMS)에 채널을 형성하고 액체금속을 채웠다¹⁰⁾. 채널에 주입된 액체 금속의 한쪽 끝은 전원의 양(+)극에 연결되며, 다른 쪽 끝은 Fig. 1(a)와 같이 수화젤 전해질과 닿는다. 전해질 물질로는 액체 용액 대신 agarose 수화젤을 이용하여 향후 소자로 제작하였

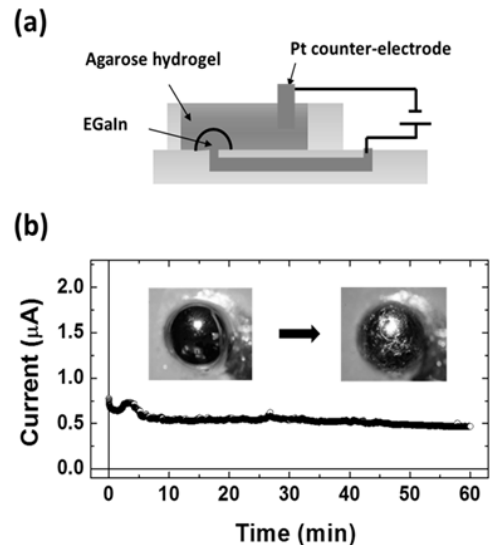


Fig. 1 (a) Cross-section image of the experimental set-up for electrochemical study of EGaIn liquid metal electrodes. (b) Current measured while no electric bias is applied. The oxidation current is continuously observed, which presumably results from the spontaneous formation of oxide layer on the surface of the liquid metal electrode. The inset images show the change of the EGaIn surface morphology upon the oxide layer formation

을 때, 안정적인 접촉을 이루면서도 누수를 방지할 수 있게 하였다. 수화젤은 agarose 2 wt.%와 물 98 wt.%로 이루어져 있으며, 가열되어 액화된 상태로 액체 금속 위에 주입하여 상온 자연 냉각시켜 젤 형태를 가지게 된다^{9,15}. 반대 전극(counter electrode)으로는 백금 전극(면적: $\sim 20 \text{ mm}^2$)을 사용하였으며, Fig. 1(a)와 같이 agarose 수화젤에 꽂아 넣어 접촉시켰다. 결과적으로 본 전기화학시스템은 EGaln/전해질(agarose 수화젤)/Pt의 계면으로 구성된다. EGaln과 agarose는 Sigma-aldrich와 Acros organics에서 각각 구매하였으며, 추가적인 처리없이 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 먼저 EGaln 액체 금속 전극에 양(+) 전압이 가해졌을 때뿐만 아니라 외부전압이 가해지지 않은 단락 전류(short-circuit current) 상태에서도 금속의 산화에 의한 전류가 발생하는 것을 확인하였다. Fig. 1(b)는 Fig. 1(a) 장치에서 단락전류를 측정된 결과이다. 결과에서 보듯이, 약 1시간동안 “+” 값의 산화전류가 지속적으로 흐름을 알 수 있는데, 이는 EGaln 표면에 산화막이 자발적으로 형성됨을 뜻한다. 이러한 자발적인 산화막 형성은 0 V 전압 하에서 시간에 지남에 따라 관찰되는 EGaln 전극 표면 morphology 변화에서도 확인할 수 있다(Fig. 1(b) 첨부 사진). 이러한 산화막을 가지는 EGaln은 전기 이중층 커패시터의 잠재적 전극 물질이 될 수 있다. 최근 보고에 따르면, EGaln 표면에 형성되는 산화막은 수 nm 정도의 두께를 가진다¹⁶.

산화전류 측정에 이어서, EGaln 액체 금속 전극에 음(-) 전압을 sweep 하고 전류를 측정하였다(Fig. 2). 이 때, 음 전압은 EGaln 표면에 형성된 절연 갈륨 산화막을 환원시킬 수 있는 전압 방향이나, 본 연구에서는 산화막이 환원, 제거되기 전 커패시턴스를 분석할 수 있는 전압 영역을 찾고자 한다. 또한 전압의 sweep rate 에 따라서 다르게 나타나는 커패시턴스의

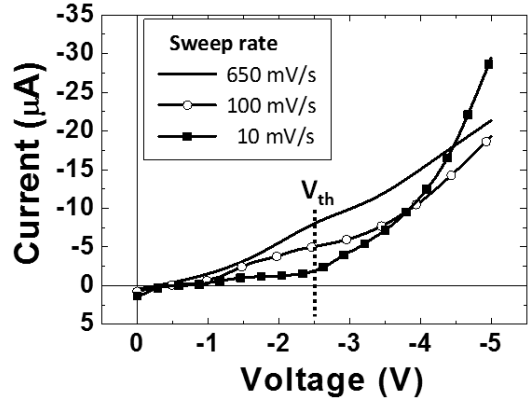


Fig. 2 Voltage-current curves during oxide reduction of EGaln electrodes, at different sweep rates

특성을 분석하기 위해 10, 100, 650 mV/s의 세가지 다른 sweep rate를 사용하였다. Fig. 2에서 보듯이 전압의 sweep rate에 따라 전류가 다르게 변화하는 것을 알 수 있다. 이 전압-전류 곡선을 해석하기 위해서는 EGaln 전극에 음 전압을 가할 경우, 어떠한 전기 화학적 현상이 일어나는지 알 필요가 있다. Fig. 3은 음의 환원 전압 하에서 EGaln/산화막/수화젤 계면에서 일어나는 현상을 보여주는 개념도이다. EGaln에 환원 전압을 가할 경우, 산화막이 환원되어 제거되기 시작하는 전압을 임계 전압, V_{th} (threshold voltage)라고 할 때, 이를 경계로 두 가지 현상이 순차적으로 일어난다. 전압이 V_{th} 에 이르기 전에는, 절연 산화막/전해질 계면에 전기 이중층이 형성되는 충전(charging) 과정이 주로 일어나며, V_{th} 이후에는 산화막이 환원, 소멸되면서 전극 표면에서 물의 전기 분해 반응이 발생하기 시작한다. 즉, 환원 전압을 sweep 할 경우, V_{th} 보다 적은 전압에서는 “충전 전류(charging current)”

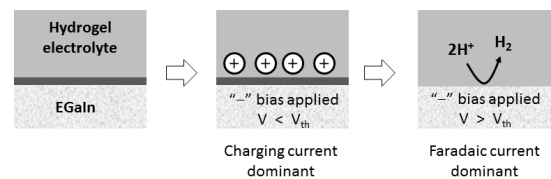


Fig. 3 Schematic illustration of electrochemical events at the EGaln/Hydrogel interface during application of reducing voltage

가 우세하나, V_{th} 이상의 전압에서는 전기화학 반응에 의한 “패러데이 전류(Faradaic current)”가 우세해진다.

이러한 두 전류의 특성은 Fig. 2에서 sweep rate가 가장 느린 10 mV/s일 때 명확하게 구분된다. 약 -2.5 V 이전에는 전류 값이 특정 값에서 안정화되지만, -2.5 V를 지나면서 급격하게 전류가 증가한다. 이러한 전류 특성으로부터, 갈륨 산화막이 환원되는 V_{th} 가 약 -2.5 V이며, 이를 기준으로 “충전전류” 영역과 “패러데이 전류” 영역으로 나뉘게 됨을 알 수 있다. V_{th} 이전 영역에서 sweep rate에 따른 전류 값을 비교해보면, sweep rate가 증가할수록 전류 값이 높아지는데, 이는 충전 전류 특성이다. 완전 분극 전극(ideally polarizable electrode)의 경우, 전극/전해질 계면의 충전 전류는 식 (1)을 따른다¹⁷⁾. 이 식에서 정상상태 (steady-state) 충전 전류 값($t \rightarrow \infty$ 일 때, $i = v \times C_d$)은 전기 이중층 커패시턴스 (C_d)와 sweep rate (v)에 비례하게 된다.

$$I = v \times C_d \times [1 - \exp(-t / (R_s \times C_d))] \quad (1)$$

v : sweep rate

C_d : 전기 이중층 커패시턴스

R_s : 전해질의 저항

t : 시간

또한, C_d 와 전해질의 저항(R_s)의 곱인 시간 상수 (time constant)가 작을수록, 정상상태 충전 전류 값에 더 빠른 시간에 도달한다. 그러므로, 충전 전류 영역의 전류 곡선을 식 (1)을 이용해 fitting 하면 전극의 커패시턴스 값을 도출해낼 수 있다.

Fig. 4(a)는 10 mV/s의 sweep rate에서 $V_{th} = \sim 2.5$ V 이전의 “충전 전류 영역”의 전압-전류 곡선을 식 (1)로부터 계산한 그래프로 fitting한 결과이다. C_d 와 R_s 값의 영향을 도시하기 위해, 세 가지 조건의 C_d 와 R_s 값에서 계산된 전압-전류 곡선을 Fig. 4(a)에 나타내어 비교하였다. 먼저, C_d 가 고정 (38 F/m^2) 된 경우,

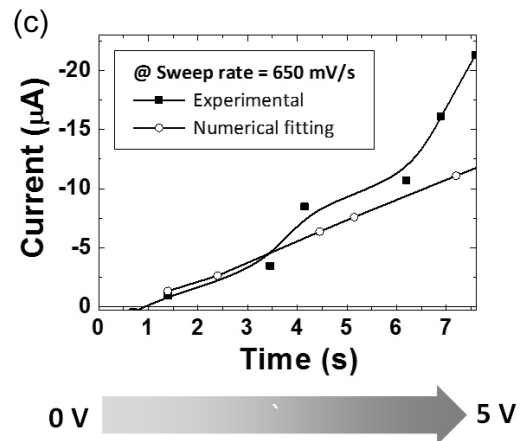
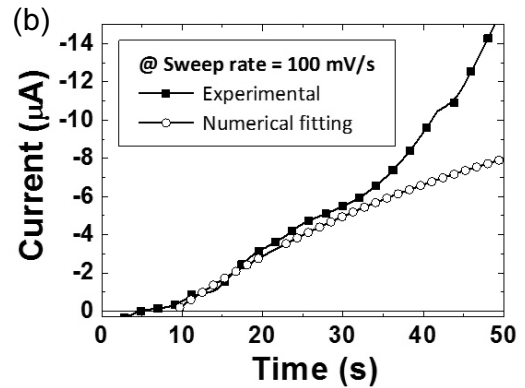
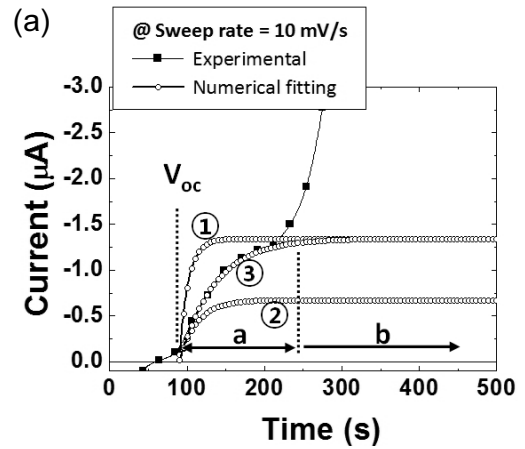


Fig. 4 Comparison of the experimental data in Fig. 2 and the fitted curves calculated by equation (1) at different sweep rates: (a) 10 mV/s, (b) 100 mV/s, (c) 650 mV/s. The voltage sweep range is 0 ~ 5 V in all cases. In (a), three curves with different C_d and R_s values to find the best fitting condition are shown; ①: $C_d = 38 \text{ F/m}^2$, $R_s = 0.3 \text{ ohm}$, ②: $C_d = 19 \text{ F/m}^2$, $R_s = 1.2 \text{ ohm}$, ③: $C_d = 38 \text{ F/m}^2$, $R_s = 1.2 \text{ ohm}$. The calculated curve matches best the experimental data in condition ③, which is applied to (b) and (c)

즉 ① ($R_s = 0.3 \text{ ohm}$)과 ③ ($R_s = 1.2 \text{ ohm}$)을 비교해 보면, R_s 값이 증가하는 경우에는 정상상태 충전 전류에 도달하는 시간이 이에 비례해서 느려진다. 그리고 고정된 R_s 값 (1.2 ohm)에서 ② ($C_d = 19 \text{ F/m}^2$)과 ③ ($C_d = 38 \text{ F/m}^2$)을 비교하면, C_d 값이 증가할수록 정상상태 충전 전류 값이 비례해서 증가한다. 이러한 경향을 바탕으로 실험결과와 가장 일치하는 곡선을 fitting 했을 때 $C_d = 38 \text{ F/m}^2$, $R_s = 1.2 \text{ ohm}$ 임을 알 수 있었다 (③번 곡선). 이론적으로 C_d 와 R_s 는 sweep rate와 무관한 값이므로, 다른 sweep rate 에서도 이 값은 적용 가능해야 한다.¹⁷ C_d 와 R_s 값의 타당성을 증명하기 위해, 100 mV/s 과 650 mV/s 의 sweep rate에 대해서도 동일한 C_d 와 R_s 값을 적용하여 fitting 하였다. Fig. 4 (b)와 (c)에서 보듯이 실험 결과와 계산으로부터 얻어진 곡선이 거의 완벽하게 일치함을 알 수 있다. 본 결과로부터, EGaIn 전극의 커패시턴스는 약 38 F/m^2 이며 이 값은 sweep rate와 무관하게 타당한 값을 확인하였다.

EGaIn 전극/전해질 계면에서의 커패시턴스 값을 절연막이 없는 일반적인 금속성 전극/전해질 계면에서의 커패시턴스 값과 비교하였다. 본 실험을 위하여 절연막이 없는 금속성 FTO 전극을 이용하였다. Fig. 5는 FTO/수화젤/FTO 소자의 전압-전류 값을 식 (1)을 이용하여 fitting 한 결과이다. FTO 전극에서는 절연막이 없으므로, 물의 전기분해에 필요한 전압인 $\sim 1.2 \text{ V}$ (시간 = ~ 12 초 지점)에서 패러데이 전류에 의해 급격하게 전류 값이 증가한다. 가장 일치하는 fitting 결과로부터 FTO/수화젤 계면의 커패시턴스가 $C_d = 0.38 \text{ F/m}^2$ 임을 알 수 있었다. 이는 문헌에서 알려진 일반적인 전극/용액 계면의 커패시턴스 값 영역인 $0.1 \sim 0.4 \text{ F/m}^2$ 의 범위에 포함된다¹⁷). EGaIn 액체 금속의 커패시턴스와 비교해 볼 때, EGaIn은 일반 금속 전극에 비해 100배 정도 높은 커패시턴스 값을 가진다. EGaIn 전극의 높은 커패시턴스 값은 액체 금속 표면에 자연적으로 형성되는 절연 산화막 때문이

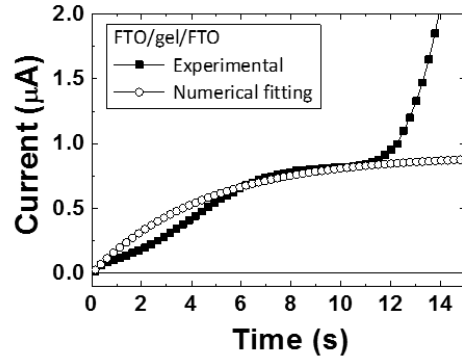


Fig. 5 Voltage-current curves of metal (FTO) / hydrogel / metal (FTO). The sweep rate is 100 mV/s . Based on the numerical fitting, C_d and R_s are 0.38 F/m^2 and 12 ohm , respectively.

며, 환원 전압이 V_{th} 를 넘지 않는 범위 내에서 산화막 표면에서 효과적으로 전기 이중층을 형성함을 앞선 전기화학 분석을 통해 알 수 있었다.

4. 결 론

본 논문에서 EGaIn 액체 금속/전해질 계면에서 얻어진 전압-전류 곡선을 전기화학적 해석을 통해 표면 절연막 형성/제거 현상을 간접적으로 확인하고, 커패시턴스 값을 도출해보았다. EGaIn 표면에 형성된 절연 갈륨 산화막은 $V_{th} = \sim 2.5 \text{ V}$ 이상의 전압이 가해질 경우, 환원되어 소멸된다. 그 결과, 전압-전류 곡선에서 V_{th} 를 기준으로 “충전 전류”와 “패러데이 전류”가 각각 우세한 두 영역을 관찰할 수 있었다. 전압 sweep 시, 시간에 따른 충전 전류 값은 sweep rate 뿐만 아니라, 전극/전해질 계면의 커패시턴스와 전해질의 저항에 따라 달라지기 때문에 실험 데이터를 fitting함으로써 전극/전해질 계면의 커패시턴스 값을 얻었다. 일반적인 금속/전해질 계면과 비교해본 결과, EGaIn 액체 금속 전극은 전해질과의 계면에서 약 100배 정도 높은 커패시턴스를 가진다. EGaIn 전극이 상대적으로 높은 커패시턴스를 가지는 이유는 표면에 형성된 절연 산화막 덕분에 전기 이중층이 효과적으로

형성되기 때문이다. 추가적인 연구를 통해, 적합한 전해질 선정 및 EGaln 표면의 산화막 형성 최적화 등을 확립한다면, EGaln 액체 금속을 이용한 초유연성/신축성을 가지는 수퍼커패시터 개발도 가능할 것이다.

후 기

이 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다.

References

1. G. Wang, L. Zhang and J. Zhang. "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 41, No. 2, 2012, p. 797-828.
2. Z. Weng, Y. Su, D.-W. Wang, F. Li, J. Du and H.-M. Cheng. "Graphene-Cellulose Paper Flexible Supercapacitors", *Adv. Energy Mater.*, Vol. 1, No. 5, 2011, p. 917-922.
3. T. Chen and L. Dai. "Flexible supercapacitors based on carbon nanomaterials", *J. Mater. Chem. A*, Vol. 2, No. 28, 2014, p. 10756-10775.
4. M. F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin and R. B. Kaner. "Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors", *Science*, Vol. 335, No. 6074, 2012, p. 1326-1330.
5. V. L. Pushparaj, M. M. Shaijumon, A. Kumar, S. Murugesan, L. Ci, R. Vajtai, R. J. Linhardt, O. Nalamasu and P. M. Ajayan. "Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper", *PNAS*, Vol. 104, No. 34, 2007, p. 13574-13577.
6. I. Shown, A. Ganguly, L.-C. Chen and K.-H. Chen. "Conducting polymer-based flexible supercapacitor", *Energy Sci. Eng.*, Vol. 3, No. 1, 2015, p. 2-26.
7. M. D. Dickey, R. C. Chiechi, R. J. Larsen, E. A. Weiss, D. A. Weitz and G. M. Whitesides. "Eutectic Gallium-Indium (EGalIn): A Liquid Metal Alloy for the Formation of Stable Structures in Microchannels at Room Temperature", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 18, No. 7, 2008, p. 1097-1104.
8. R. C. Chiechi, E. A. Weiss, M. D. Dickey and G. M. Whitesides. "Eutectic Gallium-Indium (EGalIn): A Moldable Liquid Metal for Electrical Characterization of Self-Assembled Monolayers", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 47, No. 1, 2008, p. 142-144.
9. H.-J. Koo, J.-H. So, M. D. Dickey and O. D. Velev. "Towards All-Soft Matter Circuits: Prototypes of Quasi-Liquid Devices with Memristor Characteristics", *Adv. Mater.*, Vol. 23, No. 31, 2011, p. 3559-3564.
10. J.-H. So, H.-J. Koo, M. D. Dickey and O. D. Velev. "Ionic Current Rectification in Soft-Matter Diodes with Liquid-Metal Electrodes", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 22, No. 3, 2012, p. 625-631.
11. J.-H. So, J. Thelen, A. Qusba, G. J. Hayes, G. Lazzi and M. D. Dickey. "Reversibly Deformable and Mechanically Tunable Fluidic Antennas", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 19, No. 22, 2009, p. 3632-3637.
12. J.-H. So and M. D. Dickey. "Inherently aligned microfluidic electrodes composed of liquid metal", *Lab Chip*, Vol. 11, No. 5, 2011, p. 905-911.
13. S. Zhu, J.-H. So, R. Mays, S. Desai, W. R. Barnes, B. Pourdeyhimi and M. D. Dickey. "Ultrastretchable Fibers with Metallic Conductivity Using a Liquid Metal Alloy Core", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 23, No. 18, 2013, p. 2308-2314.
14. E. Palleau, S. Reece, S. C. Desai, M. E. Smith and M. D. Dickey. "Self-Healing Stretchable Wires for Reconfigurable Circuit Wiring and 3D Microfluidics", *Adv. Mater.*, Vol. 25, No. 11, 2013, p. 1589-1592.
15. H.-J. Koo, S. T. Chang and O. D. Velev. "Ion-Current Diode with Aqueous Gel/SiO₂ Nanofilm Interfaces", *Small*, Vol. 6, No. 13, 2010, p. 1393-1397.
16. Y. Lin, C. Cooper, M. Wang, J. J. Adams, J. Genzer and M. D. Dickey. "Handwritten, Soft Circuit Boards and Antennas Using Liquid Metal Nanoparticles", *Small*, Vol. 11, No. 48, 2015, p. 6397-6403.
17. A. J. Bard and L. R. Faulkner. "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications". (Wiley, 2000).