

겔 전해질에서 MnO_2/VGCF 복합전극의 캐패시턴스 특성

남지현, 권재성, 남호성¹, 김종득¹, 박장우, 김상헌, 고장면*
 한밭대학교 응용화학생명공학부
¹한국과학기술원 생명화학공학과
 (jmko@hanbat.ac.kr*)

Supercapacitive Properties of MnO_2/VGCF electrodes in the hydrogel electrolytes

Ji Hyun Nam, Jae Sung Kwon, Ho Seung Nam¹, Jong Duk Kim¹, Jang Woo Park,
 Sang Hern Kim, Jang Myoun Ko*
 Division of Applied Chemistry and Biotechnology, Hanbat National University
¹Division of Chemical and Biomolecular Eng., KAIST
 (jmko@hanbat.ac.kr*)

1. 서 론

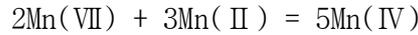
슈퍼캐패시터는 배터리에 비해 높은 출력밀도를 가지며, 배터리와 함께 사용하는 경우 배터리의 수명을 길게 만들어 줌으로 최근 에너지 산업의 발전과 더불어 그 연구가 활발히 진행되고 있다. 슈퍼캐패시터의 전극소재는 크게 탄소계, 전도성 고분자계, 금속산화물계로 분류할 수 있다. 탄소계 전극물질은 매우 높은 출력 특성을 나타내지만 에너지 저장량이 낮은 단점이 있고, 전도성 고분자는 탄소계 보다는 높은 에너지 저장특성을 나타내지만 수명특성이 떨어지는 단점이 있으나 전극의 유연성 측면에 장점이 있다. 또한 금속 산화물계는 높은 축전량을 나타내지만 소재의 값이 비싼 단점이 있다[1]. 따라서, 고에너지, 고출력 특성을 가진 슈퍼캐패시터 전극을 개발하기 위해서는 다양한 소재의 장단점과 전해질 특성을 파악하는 것이 중요하다. 최근 이러한 소재의 장단점을 활용한 2가지 성분으로 구성된 복합전극에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 금속집전체에 나노탄소섬유/망간산화물로 구성된 복합전극을 제조하여 수계에서의 복합전극 캐패시턴스 특성을 조사하였다. 집전체로 백금판을 사용하며, sono화학법에 의해서 합성되어진 망간산화물을 화학적으로 코팅하여 나노탄소섬유/망간산화물로 이루어진 복합전극을 제조하여 KCl과 potassium poly(acrylate)(PAAK)을 첨가한 겔 전해질[2]에서 전기화학적 특성을 cyclic voltammetry와 impedance spectroscopy를 이용하여 조사하였다.

2. 실 험

비결정 MnO_2 는 참고문헌에 따라 sono화학법으로 합성되었으며[3] 실험에 사용된 모든 시약은 Aldrich사에서 구입하여 사용하였다. MnO_2 를 합성하기 위하여 증류수 40 ml에 0.55 g의 manganese acetate를 녹여 증류수 15 ml에

0.237 g의 potassium permanganate을 녹인 것과 ammonium hydroxide를 첨가했다. Potassium permanganate와 manganese acetate의 몰 비율은 2:3으로 다음 화학식에 의해 합성되었다.



이렇게 얻어진 MnO_2 파우더는 도전체인 VGCF와 복합전극을 제조하기 위해 60:35 wt% 비율로 막자사발을 이용해 균일하게 분쇄하였다. 전극을 제조하기 위해 바인더로 PVDF(Poly(vinylidene fluoride))를 5 wt% 사용하고 용매로는 NMP(N-methyl pyrrolidinone)를 사용하였다. 집전체로는 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 의 Pt를 사용하였으며, 바인더와 활물질이 혼합된 슬러리를 마이크로 피펫을 이용해 Pt위에 drop casting 하였다. 겔 전해질에서의 복합전극의 특성을 확인하기 위하여 수계 전해질 1.0 M의 KCl을 사용하였으며 겔 전해질에서의 반응을 비교하기 위한 potassium poly(acrylate)(PAAK)를 KCl에 첨가하여 사용하였다.

복합전극의 전기화학적 특성은 2전극계로 cyclic voltammetry와 impedance spectroscopy를 이용하여 확인하였다. Cyclic voltammetry(CV)실험은 Auto Lab(PGSTAT100)를 사용했고, 0 ~ 0.8 V 영역에서 다양한 주사속도로 CV 그래프를 확인하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1(a)는 1M의 KCl과 PAAK를 첨가한 겔 전해질에서 임피던스 측정을 통해 얻어진 Nyquist Plot 그래프이고 (b)는 이에 따른 이온전도도를 나타내었다.

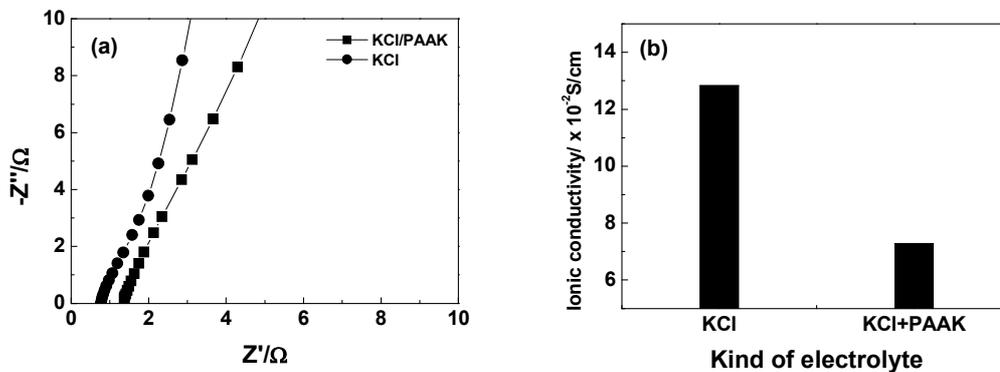


Fig. 1. (a) Nyquist plot of the cell, (b) Ion conductivity in the liquide electrolyte and the gel electrolyte.

임피던스 측정결과 얻어진 이온전도도는 1 M KCl과 PAAK가 첨가된 겔 전해질에서 12.84×10^{-2} , 7.28×10^{-2} S/cm로 각각 나타내어 액체 전해질에서 높은 이온 전도도를 나타내었다. 이는 액체 전해질의 이온 이동이 겔 전해질보다 용액 속에서 입체적 장애를 덜 받기 때문이다. Fig. 2는 MnO_2 /VGCF 복합전극을 사용하여 액체전해질(1M KCl)과 겔 전해질에서의 다양한 주사속도로 CV 그래프를 나타낸 것이다. 각각의 전해질에서 모두 이상적인 충방전 곡선의 형태를 나타내었으며 높은

주사속도에서도 그래프형태를 유지하는 모습을 보였다. CV 그래프에서 얻어진 복합전극의 비용량을 주사속도와 비교하여 Fig. 3에 나타내었다.

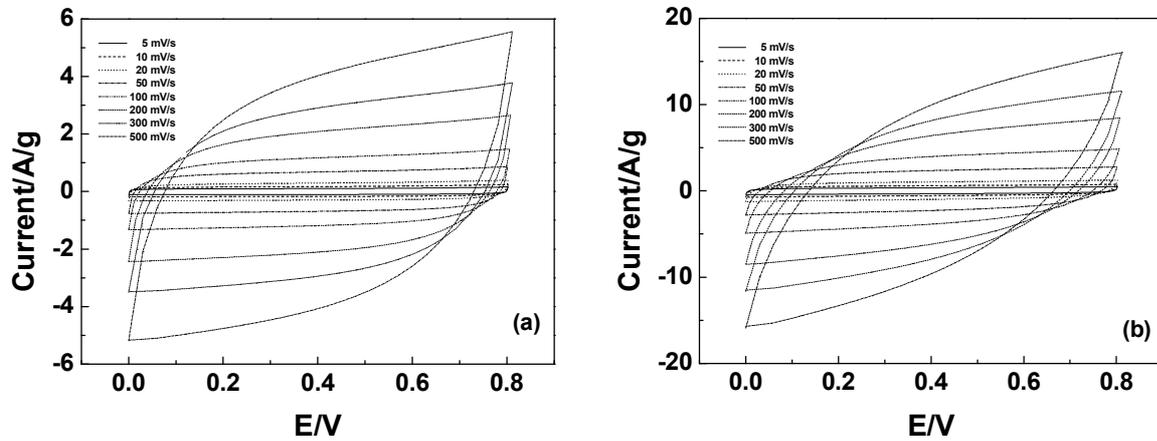


Fig. 2. Cyclic voltammograms of composite electrodes as a function of scan rate in (a) 1M KCl and (b) 1M KCl/PAAK

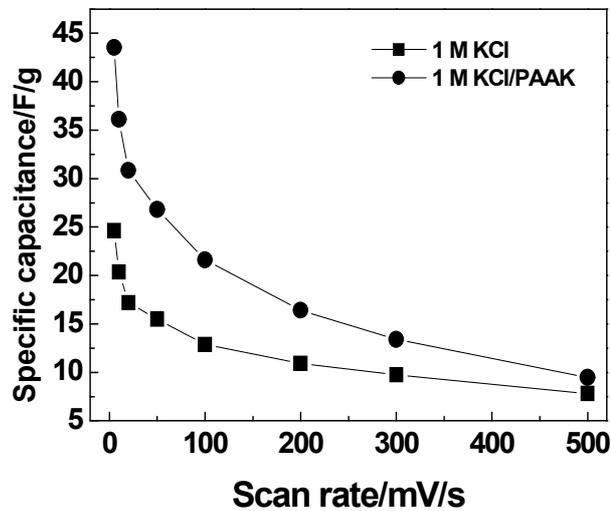


Fig. 3. Specific capacitances of the composite electrodes as a function of scan rate in 1M KCl and gel electrolyte

액체 전해질과 겔 전해질에서의 MnO_2/VGCF 복합전극의 비용량은 전위주사속도 5 mV/s에서 25, 44 F/g을 각각 나타내 액체 전해질에서 보다 겔전해질에서 더 우수한 비용량을 확인할 수 있었다. 이는 겔 전해질에서 이온 전도도는 액체 전해질에서보다 떨어지지만 겔 형성으로 인한 전해액과 전극간의 접합성이 향상되어 계면에서의 저항이 줄어들어 이온들이 전극 표면에 흡·탈착 하는데 도움을 주는 등 전기

화학 특성을 증가시키기 때문으로 생각된다. Fig. 4는 액체 전해질과 겔 전해질에서 복합전극의 임피던스를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 액체 전해질과 겔 전해질에서 모두 비슷한 경향을 나타내었으며 우수한 캐패시턴스 성능을 보임을 확인하였다.

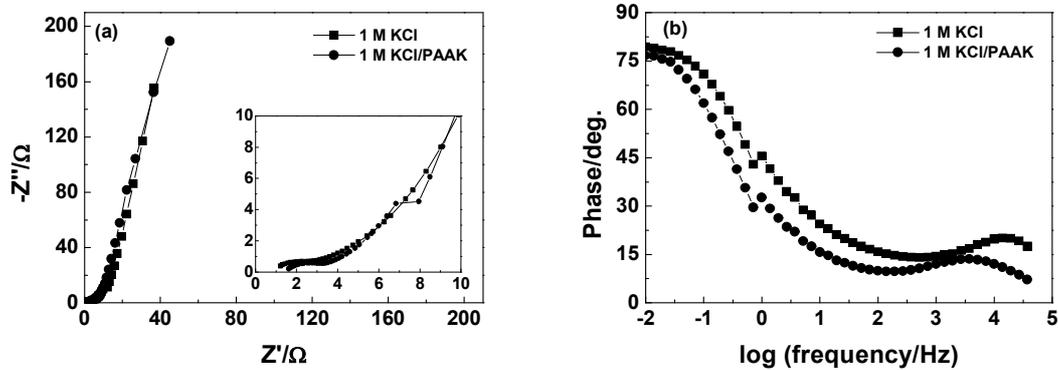


Fig. 4. Impedance spectra for the composite electrodes in 1M KCl and gel electrolyte at 0.4 V (a) Nyquist Plot, (b) Bode Plot

4. 결론

Sono화학법에 의해서 합성한 MnO_2/VGCF 복합 전극을 수계 전해질과 겔 전해질에서의 슈퍼캐패시터의 특성을 조사하였다. 1 M KCl과 PAAK가 첨가된 겔 전해질에서의 이온전도도는 12.84×10^{-2} , 7.28×10^{-2} S/cm로 각각 나타내었다. CV에 의해 확인한 복합 전극의 전기화학적 특성은 겔 전해질에서 비용량 44 F/g (5 mV/s)으로 액체 전해질에서의 비용량 25 F/g보다 우수한 성능을 나타내었다. 또한 임피던스 결과를 통해 겔 전해질에서의 캐패시터 특성을 확인하였다.

참고문헌

1. Reddy. R. N, Reddy. R. G, "Sol-gel MnO_2 as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors", *J. Power Sources*, **124**(1) 330-337(2003).
2. Lee. Kuang. Tsin, Wu. Nae. Lih, "Manganese oxide electrochemical capacitor with potassium poly(acrylate) hydrogel electrolyte", *J. Power Sources*, **179**(1) 430-434(2008).
3. Lee. H. Y, Goodenough. J. B, "Ideal Supercapacitor Behavior of Amorphous $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in Potassium Chloride (KCl) Aqueous Solution", *Journal of Solid State Chemistry*, **148**(1) 81-84(1999).