

CoNi(OH)₂/VGCF 복합전극의 전기화학적 특성

김지혜, 권재성, 민일홍, 김상헌, 고장면*
 한밭대학교 응용화학생명공학부
 (jmko@hanbat.ac.kr*)

Electrochemical properties of CoNi(OH)₂/VGCF composite for supercapacitors

Ji Hye Kim, Jae Sung Kwon, Min Il Hong, Sang Hern Kim, Jang Myoun Ko*
 Division of Applied Chemistry and Biotechnology, Hanbat National University
 (jmko@hanbat.ac.kr*)

1. 서론

고출력 및 에너지 밀도를 가지는 전기화학 캐패시터는 에너지 저장 장치로 빠른 충,방전 특성을 가져 짧은 시간 내에 많은 양의 전류를 필요로 하는 memory back up 및 하이브리드 자동차의 보조 전원으로서 각광받고 있다. 전기화학 캐패시터는 전하의 흡,탈착에 의해 에너지를 저장하는 전기이중층 캐패시터(EDLC)와 산화, 환원 반응을 통해 에너지를 저장하는 pseudocapacitor로 나눌 수 있다. Pseudocapacitance 특성을 나타내는 전극 물질로는 금속 산화물과 전도성 고분자등이 있으며 특히 금속산화물 중 RuO₂는 높은 비용량을 나타내는 우수한 특성을 나타내지만 고가의 단점을 가지고 있어 최근에는 MnO₂, CoO₂, NiO₂, 등 다양한 전이 금속물질을 사용해 전기화학 캐패시터 전극 물질로 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 전극 소재로 사용하기 위해서는 낮은 내부저항과 넓은 비표면적, 그리고 가용 전위영역에서의 산화/환원 반응의 발생 등의 조건을 만족시켜야 한다.

본 연구에서는 전기화학 캐패시터 전극물질의 축전 용량을 향상 시키기 위하여 나노 크기의 금속 산화물인 CoNi(OH)₂을 화학적으로 복합화 하여 전극을 제조해 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

나노 크기를 가지는 구형의 CoNi(OH)₂을 만들기 위하여 참고 문헌[2]에 따라 수행하였으며 템플릿 물질로 sodium dodecyl sulfate(SDS)를 사용하였고, 전구체로는 CoCl₂·6H₂O, NiCl₂·6H₂O를 사용하였으며, 기타 다른 모든 시약은 Aldrich사에서 구입하여 추가정제 없이 사용하였다. 나노 사이즈의 CoNi(OH)₂을 화학적으로 합성하기 위해 H₂O 10 mL에 SDS 0.01 M을 제조하여 같은 몰수의 CoCl₂·6H₂O, NiCl₂·6H₂O를 첨가하였다. 그리고 에탄올 2.5 mL을 넣고 1시간 동안 교반한 후에 2 M의 KOH 10 mL을 가해 주었다. 3시간 동안 교반을 해준 후 24시간 방치하여 침전된 생성물은 증류수를 이용해 세척하였으며 원심분리기를 이용해 분리하여 전기로에서 200℃로 5시간 가열하여 다른 불순물들을 제거하였다. 얻어진 CoNi(OH)₂과우더는 전기 전도도를 향상시키기 위하여 vapor grown carbon fiber(VGCF)와 80:15 wt.% 비율로 균일하게 혼합하였다. 바인더로는 poly(vinylidene fluoride)(PVDF)를 5 wt.% 사용하고 유기용매인 N-Methyl-2-Pyrrolidone(NMP)에 녹여 전극활물질을 제조하였다. 집전체로는 3차원 다공성 구조체인 Ni foam(1 cm x 1

cm)을 사용하였으며 집전체 위에 전극 활물질을 코팅한 후 압연하여 전극을 제조하였다. 제조한 $\text{CoNi}(\text{OH})_2/\text{VGCF}$ 복합전극의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 3전극계로 cyclic voltammetry(CV)를 EG&G(273A)에서 측정하였으며, 물리 화학적 특성을 조사하기 위해 전자주사현미경(SEM)과 X선 회절기(XRD)를 이용하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1 은 합성한 $\text{CoNi}(\text{OH})_2$ 의 표면특성을 분석하기 위해 SEM 측정을 하여 얻어진 그림이다. $\text{CoNi}(\text{OH})_2$ 의 입자들은 구형을 나타내고 있으며 수십에서 수백나노를 가지는 입자들이 고르게 형성하고 있다.

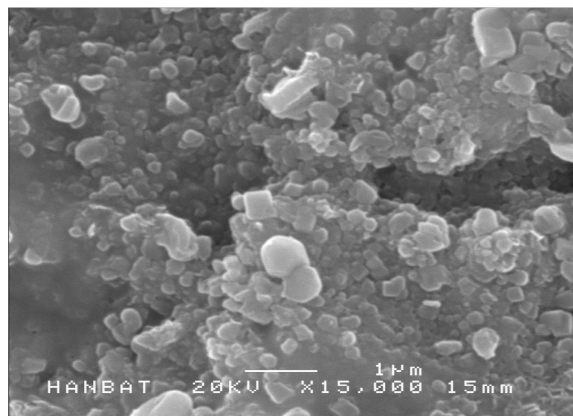


Fig. 1 SEM image of $\text{CoNi}(\text{OH})_2$ nanoparticle.

Fig. 2 는 다공성을 가지는 구형의 $\text{CoNi}(\text{OH})_2$ 나노입자가 만들어지는 과정을 나타내었다. 친수성을 가지는 SDS의 음이온 부분은 마이셀을 형성하여 용해되어 있는 금속물질의 양이온을 정전기적 상호작용에 의해 끌어당기게 되어 중성이 된다. 첨가한 에탄올은 SDS의 경계면에서 이온의 농도를 증가시키는 역할을 하며 KOH는 OH^- 이온이 형성된 다공성의 금속 나노입자들과 반응하여 침전을 시키게 하여 최종적으로 구형의 다공성 나노 금속 입자가 만들어진다.

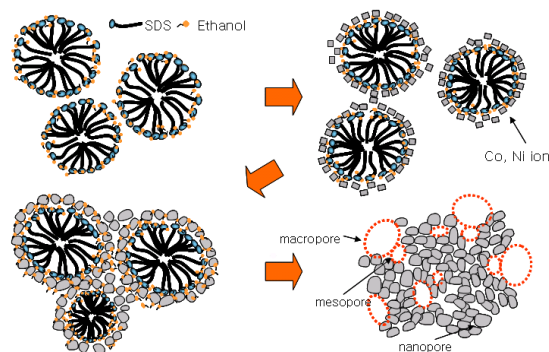


Fig. 2 Synthesis scheme of the $\text{CoNi}(\text{OH})_2$ in the isotropic liquid phase.

Fig. 3 은 합성한 $\text{CoNi}(\text{OH})_2$ 의 결정 구조를 확인하기 위해 측정한 XRD pattern을 나타낸 그림이다. 이를 통해 합성한 금속 입자들이 $\text{CoNi}(\text{OH})_2$ 결정구조를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

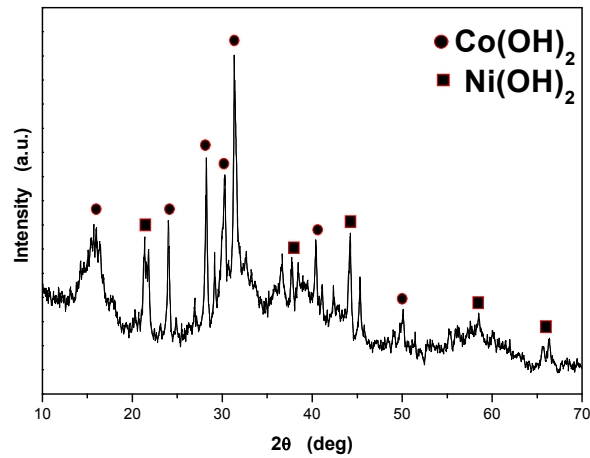


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of the CoNi(OH)_2 .

Fig. 4 는 합성한 CoNi(OH)_2 의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 1 M의 KOH 수용액에서 다양한 주사속도에서 얻어진 CV그래프이다. 낮은 주사속도에서 보이는 산화, 환원 피크는 CoNi(OH)_2 가 식 (1)과 (2)에 나타낸것 같이 +2가에서 +3가로 가역적으로 변화하면서 레독스 반응에 기인하여 에너지를 저장 및 방출하게 된다.

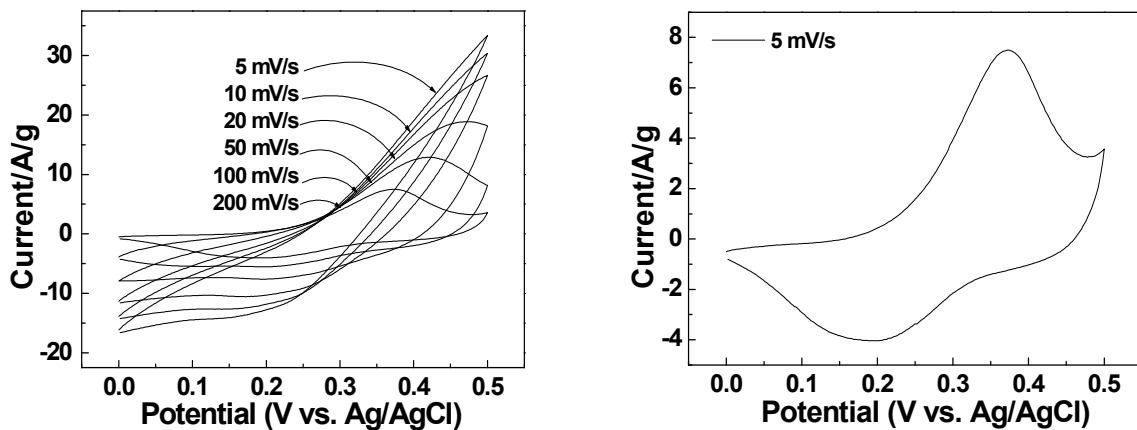


Fig. 4 Cyclic voltammograms of $\text{CoNi(OH)}_2/\text{VGCF}$ composite at a different scan rate in 1 M KOH aqueous solution.

CoNi(OH)_2 의 비용량은 CV그래프 면적으로부터 계산하여 주사속도에 따라 Fig. 5 에 나타내었다. 주사속도 5 mV/s에서는 560 F/g 높은 비용량을 나타내었으며 주사속도가 증가함에 따라 비용량이 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 낮은 주사속도에서는 가역적인 반응을 통해 전자

전기와 이온 확산 과정이 잘 이루어지지만 주사 속도가 증가함에 따라 전극 내부 저항의 증가 등으로 인해 이온 확산이 전극 반응 속도에 따라 가지 못해 비가역적인 특성을 나타내고 있다.

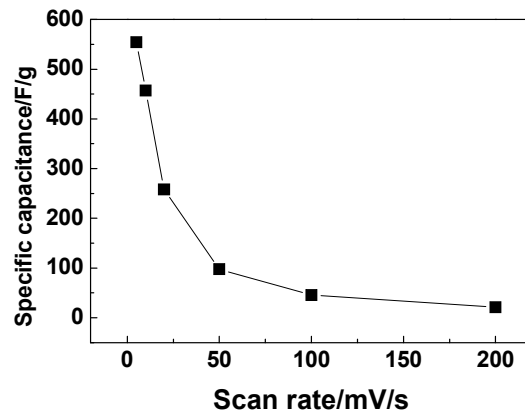


Fig. 5 Specific capacitance of $\text{CoNi(OH)}_2/\text{VGCF}$ composite electrode as a function of scan rate in 1 M KOH.

4. 결론

본 연구는 Ni foam을 집전체로 사용하여 구형의 나노크기 CoNi(OH)_2 로 구성된 복합전극을 제조하고, 이 전극에 대한 캐패시터 특성을 확인하였다. 제조된 전극 활물질의 형태를 SEM으로 측정된 결과 나노 사이즈의 구형 입자를 나타내었고 XRD 측정을 통해 만들어진 CoNi 물질이 hydroxide 형태라는 것을 확인할 수 있었다. 제조한 전극을 1 M KOH에서 순환 전압전류 법인 CV를 측정한 결과 주사속도 5 mV/s에서 554 F/g의 비용량을 나타내어 전극물질로서 우수한 전기화학적 특성을 확인하였다.

참고문헌

1. Kim, S. H., Kim, Y. I., Park, J. H., Ko, J. M., "Cobalt-Manganese Oxide/Carbon-nanofiber composite Electrodes for Supercapacitors", *Int. J. Electrochem. Sci.*, **4** 1489-1496(2009).
2. Guo, X., Lin, L., Guo, R., "The influence of sodium dodecyl sulfate/benzyl alcohol/ H_2O system on the photoisomerization of trans-stilbene", *Journal of Colloid and Interface Science*, **283** 578-584(2005).