

## 코발트망간 산화물/탄소나노섬유/폴리피롤로 구성된 복합전극의 슈퍼캐패시터 특성

원정하, 김용일, 고장면\*  
 한밭대학교 응용화학생명공학부  
 (jmko@hanbat.ac.kr\*)

## Capacitance properties of CoMn oxide/VGCF/Polypyrrole composite Electrodes

Jeong Ha Won, Yong Il Kim, Jang Myoun Ko\*,  
 Division of Applied Chemistry and Biotechnology, Hanbat National University  
 (jmko@hanbat.ac.kr\*)

## 1. 서 론

슈퍼캐패시터는 배터리에 비해 매우 높은 출력밀도를 가지고 있어 높은 파워를 요할 때 배터리의 부담을 줄여주며, 특히 급가속을 요구하는 전기자동차나 하이브리드 자동차의 보조 핵심전원으로 활용될 수 있어, 그 중요성이 크게 증가하고 있다.

이러한 슈퍼캐패시터는 크게 전기이중층 캐패시터 electric double-layer supercapacitors (EDLCs)와 산화환원 캐패시터로 분류된다. 전기이중층 캐패시터는 표면에 전기 이중층이 생성되어 전하를 축적하는 반면에 산화환원 캐패시터는 전극물질 표면에 형성되는 전기 이중층과 함께 산화환원 반응에 의해 전하를 축적함으로써 상대적으로 더 많은 에너지를 축적할 수 있는 장점이 있다. 슈퍼캐패시터의 전극물질에는 비표면적이 큰 활성탄소, 전도성 고분자, 금속산화물이 있는데 이들의 소재는 각각의 장단점을 가지고 있다. 금속산화물은 높은 비용량을 나타내지만 전극 두께가 증가하면 산화환원 반응이 표면 영역에서만 발생하여 용량이 급격히 감소하는 단점이 있고, 활성탄소는 가격이 저렴하고 고출력 특성을 나타내는 장점이 있지만 축전용량이 비교적 낮으며, 전도성 고분자는 고분자 특성에 기인한 전극의 형태의 다변화, 제조과정, 축전용량 면에서 장점이 있지만 수명이 상대적으로 떨어지는 단점이 있다[1]. 특히 최근에는, 슈퍼캐패시터의 작동 전압, 비정전용량, 에너지 밀도 등을 개선하기 위하여, 활성탄의 개질을 통하여 비표면적을 넓히거나, 전이 금속 산화물, 전도성 고분자 등을 첨가한 복합 전극을 사용하는 방법 등이 다양하게 시도되고 있다[2].

본 연구에서는 금속산화물, 탄소, 전도성고분자의 3성분계로 구성된 코발트망간 산화물/탄소나노섬유/폴리피롤(CoMnOx/VGCF/PPy)을 다공성 니켈 집전체에 충전하여 전극을 제조한 후 슈퍼캐패시터 전극으로서의 특성을 조사하였다[3].

## 2. 실험

집전체는 다공성 니켈폼(기공밀도 110 ppi(pores per inch))을 롤프레스로 0.6 mm로 압연한 후에 사용하였다. 실험에 사용된 도전재는 비표면적 13 m<sup>2</sup>/g, aspect 비가 67인 탄소나노섬유(vapor-grown carbon fiber, VGCF, Showa Denko K.K, Japan)이고, 그 외 시약들은 Aldrich사에서 구입하여 사용하였다[3].

1 M  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 1 M  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  수용액에 도전재인 VGCF를 첨가하고 이 전구체 용액에 0.1 M pyrrole과 0.05 M  $\text{FeCl}_3$ 를 첨가하였다. 용액내부에서 폴리피롤이 합성될 수 있도록 12시간 동안 충분히 교반 시켜 주었다. 제조된 슬러리를 다공성 구조를 갖는 니켈 폼에 충분히 함침시키고, 12시간 상온 건조 후,  $250^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 열처리 하여 전극을 제조 하였다.

제조된  $\text{CoMnO}_x/\text{VGCF}/\text{PPy}$  복합전극에 대한 표면 특성은 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM, Jeol JSM-6390)으로 관찰하였으며, cyclic voltammetry (CV, Auto Lab, PGSTAT100))를 사용하여, 1 M KOH 수용액에서 전위영역 0~0.5 V로 5, 10, 20, 50, 100 mV/s의 주사속도에 따라 나타나는 전기화학적 슈퍼캐패시터 특성을 조사하였다. 기준전극으로는 Ag/AgCl (3 M KCl, 0.196 V vs. SCE, Metrohm), 상대전극으로는 백금 포일 (Pt foil,  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ )을 사용하였다[3].

### 3. 결과 및 토론

Fig. 1은  $\text{CoMnO}_2/\text{VGCF}/\text{PPy}$  복합전극의 형태학적 특성을 조사하기 위한 SEM이미지이다. Fig. 1(a)는 집전체인 니켈 폼의 공극에  $\text{CoMnO}_2/\text{VGCF}/\text{PPy}$ 이 잘 충전되어 있는 것을 보여주며, (b)와 (c)는 (a)에 충전된 복합물질을 확대한 이미지로써, 복합물질들이 균일하게 잘 분산되어 있는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 결과를 통해 복합전극과 전해질 이온이 쉽게 많이 접촉 할 수 있을 것으로 생각되며, 전극 물질들이 치밀하게 밀집 되어 있기 때문에 전자의 이동 또한 우수 해 질 것으로 예측 된다[3].

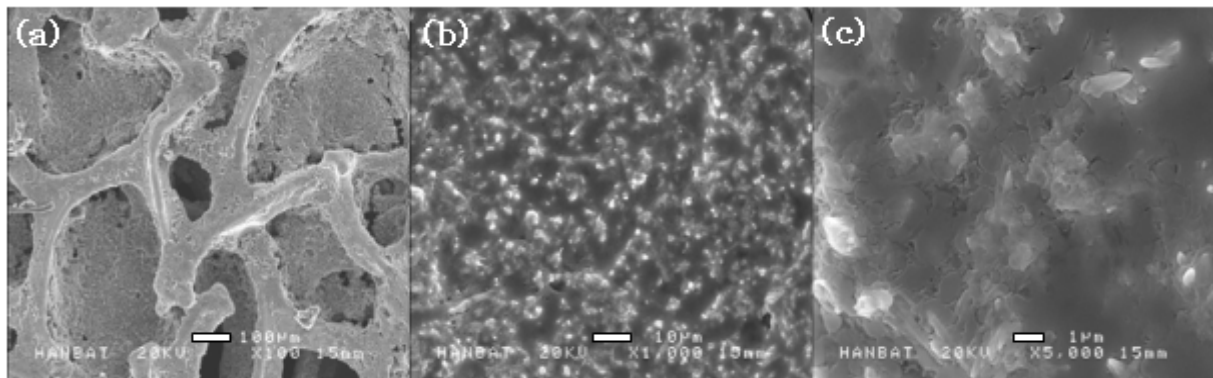


Fig. 1 SEM images of  $\text{CoMnO}_2/\text{VGCF}/\text{PPy}$ .  
(a) x100 (b) x1,000 (c) 5,000

Fig. 2은 전기화학적 슈퍼캐패시터의 특성을 조사하기 위하여 1M KOH 수용액에서 5, 10, 20, 50, 100mV/s로 주사속도를 변화시키면서 기록한 CV 곡선이다. Fig. 2를 확인해 보면, (b)  $\text{CoMnO}_2/\text{VGCF}/\text{PPy}$ 복합전극의 CV곡선이 PPy 없이 제조한 (a)  $\text{CoMnO}_2/\text{VGCF}$ 복합전극의 CV곡선 보다 높은 전류밀도를 나타내었다. 이러한 이유는 Fig. 1에서 설명한 것과 같이 니켈 폼 내부공극에 잘 충전된 복합물질의 표면이 돌기와 같은 형태로 형성되어 전해액과 접촉하는 표면적을 증가시킴으로써, 더 많은 산화 환원 반응을 발생시키고, 내부에서 합성된 PPy 역시  $\text{CoMnO}_2/\text{VGCF}$ 복합전극과 함께 시너지 효과를 나타낸 것이라 할 수 있다.

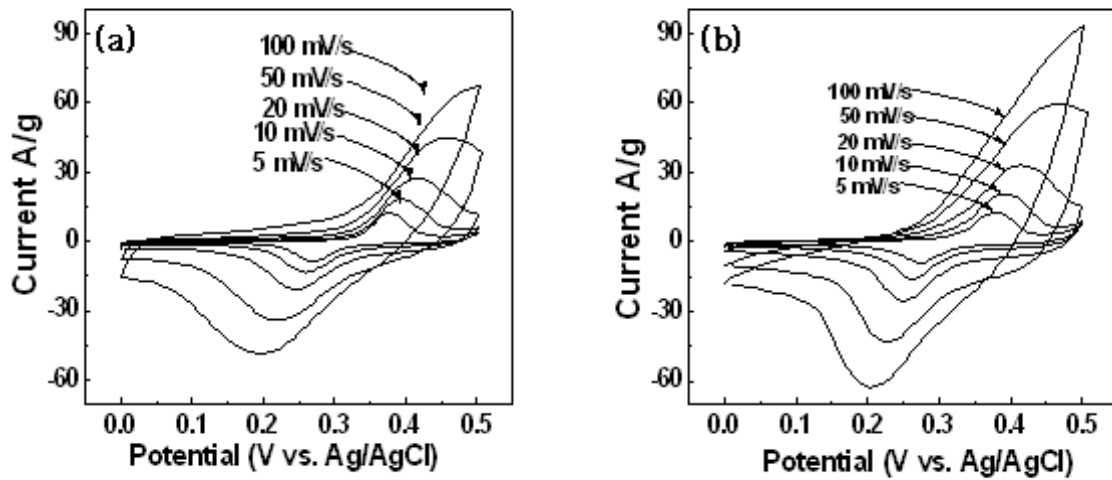


Fig. 2 Cyclic voltammograms of (a) CoMnO<sub>2</sub>/VGCF, and (b) CoMnO<sub>2</sub>/VGCF/PPy.

제조된 전극들의 비용량(specific capacitance)은 아래 식을 이용하여 Fig. 2의 CV곡선을 통해 계산하였다[3].

$$C = \frac{q_a + q_c}{2m\Delta V}$$

C는 전극의 비용량,  $q_a$ 는 산화의 전하값,  $q_c$ 는 환원의 전하값,  $m$ 은 전극물질의 무게,  $\Delta V$ 는 포텐셜 범위이다. CoMnO<sub>2</sub>/VGCF/PPy 복합 전극의 주사속도에 따른 비용량을 계산하여 Fig. 3에 나타내었다.

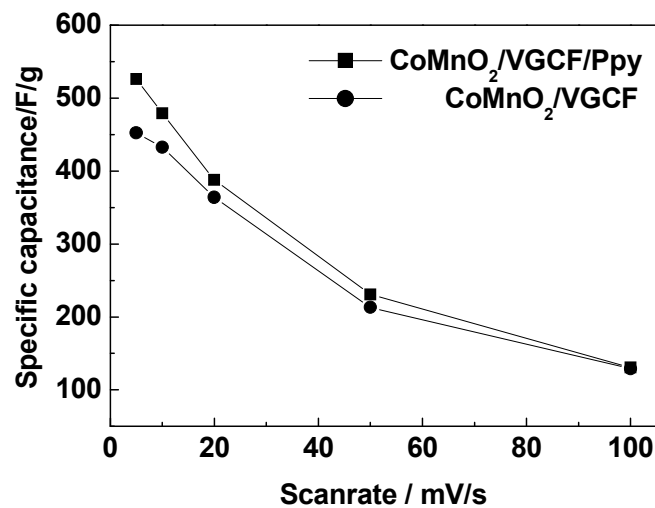


Fig. 3 Specific capacitance values as a function of scan rate.

CoMnO<sub>2</sub>/VGCF/PPy복합전극의 비용량은 5 mV/s에서 526 F/g, 100 mV/s는 130 F/g으로, PPy가 없는 CoMnO<sub>2</sub>/ VGCF복합전극의 비용량인 471, 128 F/g 보다 높은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 Fig. 2에서 설명한 것과 같이 CoMnO<sub>2</sub>활물질과 합성된 PPy가 상호 보완적으로 반응하여 시너지 효과로부터 기인하는 것으로 사료되어 진다.

#### 4. 결론

다공성 니켈 폼을 집전체로 사용하고, 코발트망간 산화물 내부 및 표면에 폴리피롤을 화학적으로 증합시켜 제조한 CoMnO<sub>2</sub>/VGCF/PPy 복합전극을 사용하여 전기화학적 슈퍼캐패시터의 특성을 확인하였다. 그 결과 CoMnO<sub>2</sub>/VGCF/PPy 복합 전극은 CoMnO<sub>2</sub>/VGCF 복합전극 보다 우수한 특성을 보여주었으며, 낮은 주사속도 5 mV/s에서 526 F/g의 높은 비용량을 나타내었다.

#### 참고문헌

1. Lee, B. J., Yoon, Y. I. and Ko, J. M. "Supercapacitive Properties of Carbon-Nano Fiber/MnO<sub>2</sub> Composite Electrode", *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(1), 94-98(2008).
2. Kim, K. H., Yoo, J. Y., Kim, M. S. and Yeu, T. W. "The Preparation of Non-aqueous Supercapacitors with LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C Composite Positive Electrodes", *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(2), 178-182(2007).
3. Kim, Y. I., Yoon, Y. I. and Ko, J. M. "CoMn Oxide/Carbon-nanofiber Composite Electrodes for Supercapacitors" *Journal of the Korean Ceramic Society*, **45**(8), 493-496(2008).