

탄소나노섬유와 금속산화물로 구성된 복합전극의 초고용량캐패시터 특성연구

윤여일, 고장면*
 한밭대학교 응용화학생명공학부
 (jmko@hanbat.ac.kr*)

Preparation and electrochemical characterization of composite electrodes based on carbon nanofiber and metal oxides for supercapacitor

Yu Il Yoon, Jang Myoun Ko*
 Division of Applied Chemistry and Biotechnology, Hanbat National University
 (jmko@hanbat.ac.kr*)

1. 서 론

최근 전기자동차 및 전자기술의 비약적인 발전과 강력한 에너지원의 필요성이 요구되고 있으며, 아울러 순간 충방전이 가능한 축전지로서의 초고용량캐패시터(supercapacitor)에 대한 연구에 관심이 집중되고 있다[1]. 전기화학 캐패시터는 크게 전기이중층 캐패시터(EDLC: Electric Double Layer Capacitor)와 산화·환원 캐패시터로 분류된다. 전극 소재는 낮은 내부저항, 넓은 비표면적 및 가용 전위영역에서의 연속적인 표면 산화·환원 반응의 발생 등의 조건을 만족시켜야한다.

본 연구에서는 고에너지 및 고출력 특성을 갖는 초고용량캐패시터 전극소재를 제조하기 위하여 코발트-니켈산화물/VGCF/다공성금속집전체로 구성된 복합전극을 제조하여 초고용량캐패시터로서 제반특성을 연구하는데 목적이 있다. 다공성금속집전체는 3차원 다공성 니켈 폼(Ni foam)을 이용하였고, 코발트-니켈산화물/VGCF는 화학적으로 코팅하여 복합전극을 제조하였다. 전하 축적거동과 사이클 안정성을 확인 하였다.

2. 실 험

니켈폼은 Fig.1과 같은 3차원 다공성 구조체 (두께 1.0 mm, 기공밀도 110 ppi (pores per inch), Shenzhen Rolinsia Power Materials Ltd.)로서, 복합전극 구성 전에 아세톤으로 2~3 회, 증류수로 2~3 회 세척, 건조하여 사용하였다. 이렇게 준비된 니켈폼의 기본 특성을 알아보기 위해 전자주사현미경(scanning electron microscope; SEM, Jeol JSM-6390)으로 표면 이미지 관찰하였다. VGCF(vapor grown carbon fiber)를 사용 하였으며, 이외 모든 시약들은 Aldrich사에서 구입하여 그대로 사용하였다. 18 MΩ을 갖는 삼차증류수는 Aqua MAX (영린, korea)를 이용하여 얻었으며, 이를 이용하여 모든 용액을 제조하였다. 코발트-니켈산화물/VGCF의 출발물질은 1M 농도의 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액으로서 VGCF를 첨가 후 이를 잘 분산하기 위하여 1시간 동안 초음파 처리하였다. 이 수용액을 미리 준비된 니켈폼 위에 균일코팅하고 상온에서 1일 건조 후 공기 중에서 250°C, 2시간 열처리하여 복합전극을 제조하였다. 코발트-니켈산화물/니켈폼 복합전극은 VGCF를 제외하고 위와 동일한 방법으로 제조 되었다.

복합전극에 대한 기본 물성의 측정은 SEM으로 표면을 관찰하고 X선 회절기 (X-ray diffractometer; XRD, Rigaku)로 코발트-니켈산화물의 결정성을 조사하였다. CV(cyclic voltammetry)실험은 Autolab(P/G-Stat 100)을 사용하였으며, 이 때 사용하는 기준전극의 모세관과 작업전극의 간격을 1~2 mm로 유지하여 용액의 전압 (iR) 강하를 최소화하였다. 기준전극으로는 Ag/AgCl(3M KCl, 0.196 V vs. SCE, Metrohm), 상대전극으로는 백금 포일 (Pt foil, 2x2 cm²)을 사용하였고, 전위영역 0~0.5 V 에서 주사속도를 5, 10, 50, 100 mV/s로 변화시켜 측정하였다. 전해액은 1M 농도의 KOH 수용액을 사용하였는데, 사용 전 1시간 동안 질소가스를 purge시켜 전해액 속 용존산소를 최대한 배제시켰다.

3. 결과 및 토론

Fig.1(a)는 본 연구에서 사용한 니켈폼의 표면 이미지로서 3차원 네트워크 형상을 확연히 보여주고 있다. 네트워크 표면 기공과 내부 공극에 코발트-니켈산화물/VGCF가 충분히 충전 될 수 있는 구조라 할 수 있다. 따라서 코발트-니켈산화물/VGCF는 이러한 네트워크 표면에서 큰 비표면적을 가질 수 있고 또한 내부 공극에서의 고충진율로 인해 전극 밀도의 향상 효과를 얻을 수 있다. 코발트-니켈산화물/VGCF/니켈폼 복합전극 그리고 코발트-니켈산화물/니켈폼 복합전극 형태학적 분석을 위해 SEM 측정을 하였으며, 그 이미지를 Fig. 1에 나타내었다.

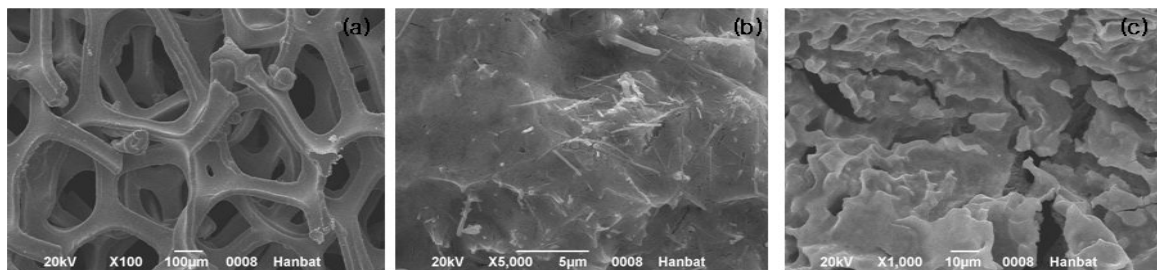


Fig. 1. Scanning electron micrograph image of (a)Ni foam, (b)Co-Ni oxide/VGCF/Ni foam, and (c)Co-Ni oxide/Ni foam.

Fig. 1(b)에서 니켈폼의 표면은 코발트-니켈산화물/VGCF로 결착제 없이 균일하게 코팅되어 있을 뿐만 아니라, VGCF가 코발트-니켈산화물에 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이와 같이 코발트-니켈산화물 표면과 내부에 균일하게 분포되어진 VGCF에 의하여 높은 전기전도성을 가지게 되며, 보다 효율적인 전기화학 반응에 기여할 것으로 사료되어진다. Fig. 1(c)에서도 코발트-니켈산화물의 니켈폼에 결착제 없이 충전되어 있음을 관찰할 수 있다. 이렇게 형성된 코발트-니켈산화물 활물질에 대해서만 시료를 채취하여 X선 회절법으로 그 결정을 조사한 결과 Fig. 2와 같이 결정성 코발트-니켈산화물($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NiO}$)이 형성이 확인되었다[1].

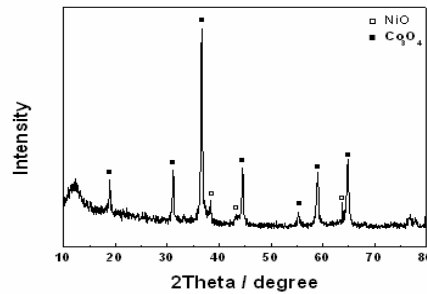


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the Cobalt-Nickel oxide.

모든 전극들의 전기 화학적 특성은 1M KOH 용액을 전해질로 사용하여 5, 10, 50, 100 mV/s 로 다양한 주사속도에서 CV를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

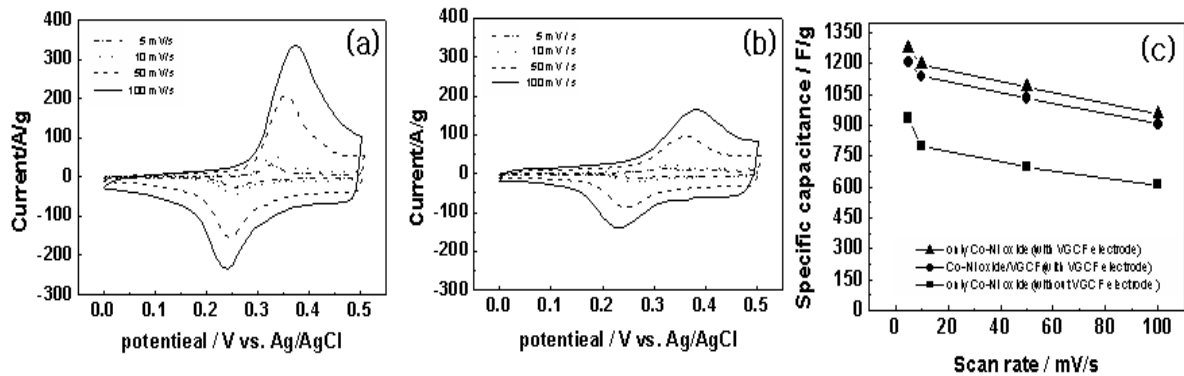
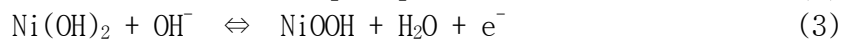
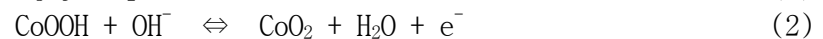


Fig. 3. Cyclic voltammograms of (a)Co-Ni oxide/VGCF/Ni foam, (b)Co-Ni oxide /Ni foam at the different scan rates in 1M KOH aqueous solution (c) the specific capacitances of two of electrode as a function of scan rate.

코발트-니켈산화물/VGCF/니켈폼 전극의 CV 곡선을 보면 코발트-니켈산화물/니켈폼 전극에 비하여 높은 전류값을 갖는 것과 산화 환원 피크가 보다 더 선명한 것을 볼 수 있는데 이는 첨가된 VGCF에 의하여 높은 전기전도도를 나타내었기 때문이다. 코발트-니켈금속의 산화환원에 따른 축적 메커니즘은 다음과 같이 표현 된다[2,3].



제조된 전극들의 비용량(specific capacitance)은 식 4에 의거하여 Fig. 3의 CV 곡선에서 계산하여 구할 수 있다.

$$C = \frac{q_a + q_c}{2m\Delta V} \quad (4)$$

여기서 C, q_a , q_c , m, ΔV 는 전극의 비용량, 산화 환원의 전하값, 박막의 무게, 포텐셜 범위를 나타낸다. 코발트-니켈산화물/VGCF/니켈폼 복합전극에서 비용량은 순수 충전된 전체 무게와 코발트-니켈산화물(활물질)만의 무게를 이용하여 비용량을 계산 하였으며, VGCF가 첨가되지 않은 코발트-니켈산화물로만 이루어진 복합전극은 코발트-니켈산화

물(활물질) 전체 무게를 이용하여 비용량을 주사속도와 비교하여 Fig. 3(c)에 나타내었다. 본 연구에 사용된 복합전극의 조성은 코발트-니켈산화물:VGCF=95:5 wt%로 제조하였다. 코발트-니켈산화물/VGCF/니켈폼 복합전극에서 활물질무게에 의한 비용량을 살펴보면 5 mV/s에서는 1271 F/g을, 100 mV/s에서는 955 F/g의 현재 보고되어진 코발트-니켈산화물 보다 더 높은 값을 나타내었으며, VGCF를 포함한 전체 전극무게에 대한 비용량 값도 상당히 높은 수치를 나타내었다. 심지어 VGCF가 첨가되지 않은 코발트-니켈산화물/니켈폼 전극에서도 높은 비용량을 나타내었다. 이는 3차원 네트워크 형상을 한 니켈폼의 활물질에 제공하는 비표면적 특성과 3차원으로 전해액에 노출될 수 있는 니켈폼 전극의 특징에 기인한 것으로 사료되어진다. 코발트-니켈산화물/VGCF/니켈폼 복합전극의 사이클 특성을 조사하기 위해 0 ~ 0.5V까지의 전압범위에서 100 mV/s의 주사속도에서 10^4 회 측정하였으며 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)에서 첫 번째 사이클과 10^4 회 사이클 후의 CV형상을 비교하면 산화환원 피크가 많이 감소하는 결과를 보였으며, 사이클횟수에 따른 비용량 Fig. 4(b)를 보면 초기 용량이 약 3000사이클까지는 유지가 되지만 그 후 급격한 용량 감소를 보인다. 이는 반복된 사이클에서 코발트-니켈산화물/VGCF가 니켈폼 전극에서 전해액으로 탈착되었기 때문이라 생각되어지며, 다시 6000 사이클 후 부터는 점차 안정화 상태가 되는데, 이는 더 이상 코발트-니켈/VGCF가 전극에서 탈착이 일어나지 않게 되었기 때문으로 생각되어진다. 그 결과 사이클 경과에 따른 비용량 경향을 보면 초기 용량의 47%가 유지되는 특성을 보였다.

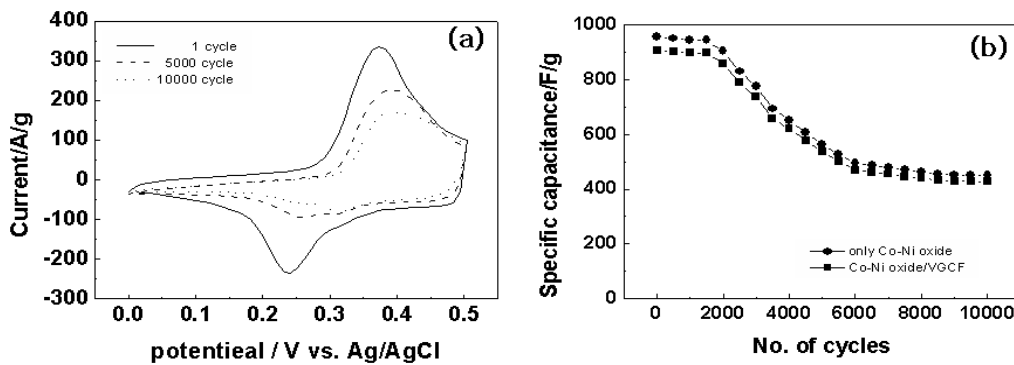


Fig. 4. (a) Cyclic voltammogram of Co-Ni oxide/VGCF/Ni foam composite electrode at 100 mV/s during cycle-life test and (b) the specific capacitances of Co-Ni oxide/VGCF/Ni foam as function of cycle number.

4. 결 론

니켈폼의 3차원 다공성 구조 및 네트워크 내부로 코발트-니켈산화물/VGCF 및 코발트-니켈산화물 활물질을 충전시킬 수 있는 구조로 인해 높은 전극밀도를 가질 수 있어 높은 비용량을 나타낸다. 본 연구의 코발트-니켈산화물/VGCF/니켈폼 복합전극은 5 mV/s 와 100 mV/s에서 각각 1271(1208), 955(907) F/g(활물질만의 무게(전체 전극의 무게))의 높은 비용량을 나타내었다. 그러나 10^4 회 반복에서 비용량 체류량의 47%을 나타내었다.

참고문헌

1. Fan, Z., Chen, J., Cui, K., Sun, F., Xu, Y., Kuang, Y., "Preparation and capacitive properties of cobalt-nickel oxides/carbon nanotube composites", *Electrochim. Acta*, **52**(9), 2959-2965(2007).
2. Lin, C., Ritter, J. A. and Popov, B. N., "Characterization of Sol-Gel-Derived Cobalt Oxide Xerogels as Electrochemical Capacitors" *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 4097(1998).
3. Bouessay, I., Rougier, A. and Tarascon, J.-M. J., "Electrochemically Inactive Nickel Oxide as Electrochromic Material", *Electrochem. Soc.*, **151**, H145(2004).