Potassium polyacrylate로 구성된 겔 전해질을 이용한 nanorode형 MnO_2전극의 캐패시턴스 특성

김대원, 남호성[1], 김종득[2], Nae-Lih Wu[3], 고장면*
한밭대학교 응용화학생명공학부
[1]한화케미칼 R&D 센터
[2]한국과학기술원 생명화학공학부
[3]Department of chemical Engineering, National Taiwan University, Taipei 106, Taiwan, ROC
(jmko@hanbt.ac.kr*)

Supercapacitive Properties of nanorode MnO_2 in gel-electrolyte containg Potassium polyacrylate

Dae Won Kim, Ho Seung Nam[1], Jong Duk Kim[2], Nae-Lih Wu[3], Jang Myoun Ko*
Division of Applied Chemistry and Biotechnology, Hanbat National University
[1]Hanwha Chemical Research & Development Center
[2]Division of Chemical and Biomolecular Eng., KAIST
[3]Department of chemical Engineering, National Taiwan University, Taipei 106, Taiwan, ROC
(jmko@hanbt.ac.kr*)

1. 서 론

정보통신분야의 빠른 발전으로 인해 에너지 저장장치에 관한 사회적 관심도 점점 늘어가고 있다. 그중에서도 슈퍼캐패시터와 같이 짧은 시간안에 충전이 가능하고 높은 에너지 밀도를 가지는 시스템이 요구 되고 있다. 이러한 슈퍼캐패시터의 용량은 전기 이중층의 충/방전 또는 faradaic 산화환원반응으로부터 향상될 수 있다[1][2].

본 연구에서는 백금을 사용한 집전체에 망간산화물(MnO_2)/나노탄소섬유(CNF)로 구성된 복합전극을 제조하여 그에 따른 캐패시턴스 특성을 조사하였다. 활물질로는 sono화학법으로[3] 합성되어진 망간산화물을 화학적인 방법으로 MnO_2/VGCF 복합전극을 제조하여 KCl에 potassium polyacrylate(PAAK)과 potassium polyacrylate-co-polyacrylamide(PAAK-co-PAAM)을 첨가한 겔 전해질에서 전기화학적 특성을 cyclic voltammetry와 impedance spectroscopy를 이용하여 조사하였다.[4]

2. 실 험

Nanowire MnO_2는 참고문헌에 따라 sono화학법으로 합성되어졌으며 실험에 사용된 모든 시약은 Aldrich사에서 구입하여 사용하였다. MnO_2를 합성하기 위하여 증류수 40 mL에 0.55 g의 manganese acetate를 녹여 증류수 15 mL에 0.237 g의 potassium permanganate를 녹인 것과 ammonium hydroxide을 첨가했다. Pottassium permanganate와 manganese acetate의 몰 비율은 2:3으로 다음 화학식에 의해 합성되었다.

$$2Mn(Ⅶ) + 3Mn(Ⅱ) = 5Mn(Ⅳ)$$

이렇게 얻어진 MnO_2 파우더는 도전제인 VGCF와 복합전극을 제조하기 위해 60: 35 wt.% 비율로 막자사발을 이용해 균일하게 분쇄하였다. 전극을 제조하기 위해 바인더로 PVDF(Poly(vinylidenefluoride))를 5 wt.% 사용하고 용매로는 NMP (N-methyl pyrrolidinone)를 사용하였다. 집전체로는 1x1 cm^2의 Pt를 사용하였으며, 바인더와 활물질이 혼합된 슬러리를 마이크로 피펫을 이용해 Pt위에 drop casting 하였다. 겔전해질에서의 복합전극의 특성을 확인하기 위하여 수계 전해질 1.0 M의 KCl을 사용하였으며 겔 전해질에서의 반응을 비교하기 위한 PAAK를 KCl에 첨가하여 사용하였다.

3. 결과 및 토론

Fig .1 은 제조된 MnO_2 Powder의 SEM 이미지이다. Sono화학법에 의해 합성된 MnO_2는 길이 300 ~ 700 nm와 직경 10 ~ 50 nm로 nanowire 형태를 나타내어 슈퍼캐패시터 전극 활물질로 우수한 특성을 가진 것을 확인할 수 있었다.

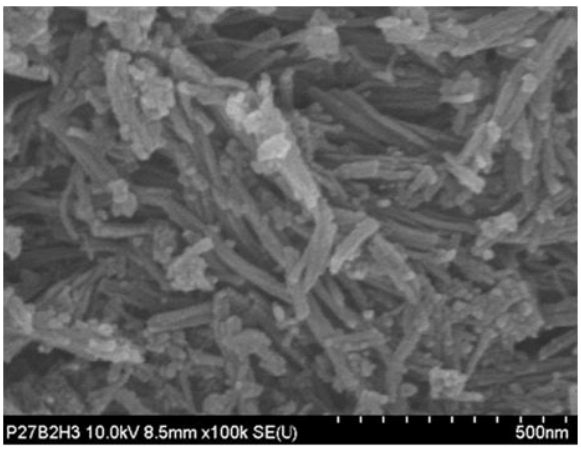

Fig. 1 SEM image of the prepared nanoroad structured MnO_2.

Fig. 2는 1M의 KCl과 PAAK와 PAAK-coPAAM이 첨가된 겔 전해질에서 임피던스 측정을 통해 얻어진 Nyquist plot를 나타낸 것이다. 임피던스 측정결과 얻어진 이온전도도는 1 M KCl에서 21.2×10^{-2} S/cm을 나타내었고, PAAK과

PAAK-co-PAAM으로 구성된 겔 전해질에서 19.8×10^{-2}, 16.9×10^{-2} S/cm로 각각 나타내었다. 1 M KCl에서 높은 이온 전도도를 나타내었는데, 이는 액체 전해질의 이온 이동이 겔 전해질보다 용액 속에서 입체적 장애를 덜 받기 것으로 판단한다.

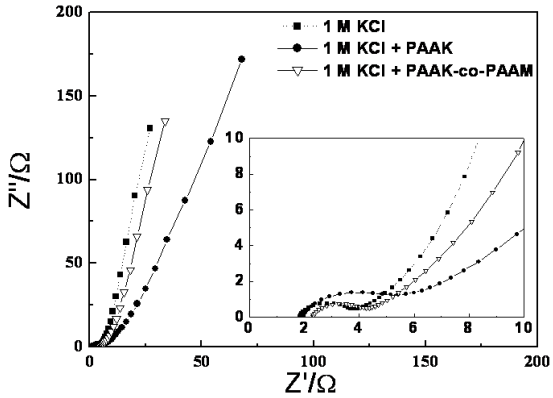

Fig. 2 Nyquist plot of different Electrolyte.

Fig. 3 는 $Mn0_2$/VGCF 복합전극을 사용하여 1 M KCl과 PAAK과 PAAK-co-PAAM으로 구성된 겔 전해질를 다양한 주사속도로 CV 그래프를 나타낸 것이다. 각각의 전해질에서 모두 이상적인 충·방전 곡선의 형태가 보였으며, 높은 주사속도에서도 그래프형태를 유지하는 모습을 확인하였다. CV 그래프에서 얻어진 복합전극의 비용량을 주사속도와 비교하여 Fig. 4 에 나타내었다.

4 mV/s의 주사속도에서 각각의 비용량을 비교한 결과 1 M KCl에서 200 F/g, PAAK과 PAAK-co-PAAM으로 구성된 겔 전해질에서 485, 380 F/g으로 나타내었다. 이를 통해 액체 전해질보다 겔 전해질에서 더 우수한 비용량을 가지는 것을 확인하였다. 이는 겔 전해질에서 이온전도도는 액체 전해질에서보다 떨어지지만 겔 형성으로 인한 전해액과 전극간의 접합성이 향상되어 계면에서의 저항이 줄어들어 이온들이 전극 표면에 흡·탈착 하는데 도움을 주어 캐패시턴스 특성을 증가시키는데 도움을 준다고 판단되었다.

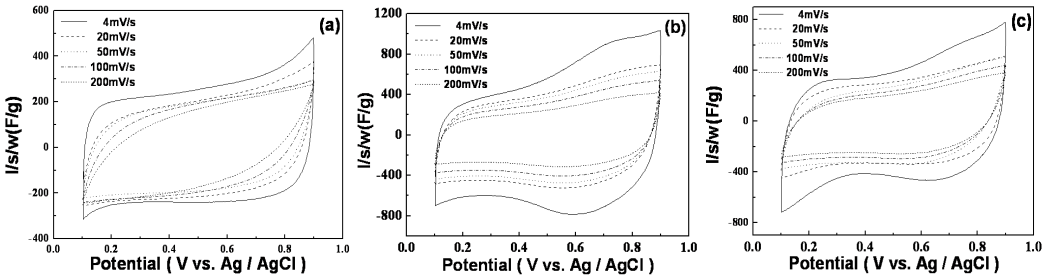

Fig. 3 Cyclic voltammograms of composite electrodes as a function of scan rate in
(a) 1M KCl and (b) 1M KCl/PAAK (c) 1M KCl/PAAK-co-PAAM.

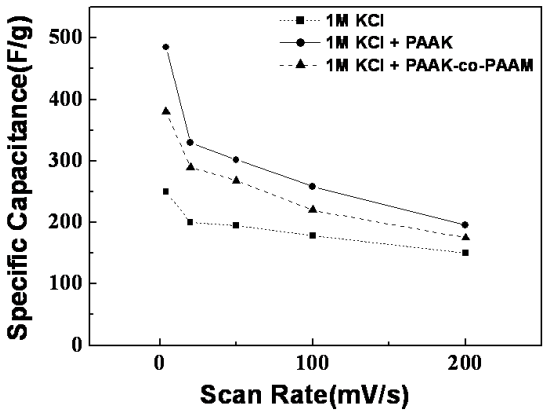

Fig. 4 Specific capacitances of the composite electrodes as a function of scan rate in 1 M KCl and gel electrolyte.

4. 결 론

Sono화학법에 의해서 합성한 MnO_2/VGCF 복합 전극을 액체 전해질과 겔 전해질에서 슈퍼캐페시턴스 특성을 조사하였다. 이온전도도 측정결과 1 M KCl에서 21.2×10^{-2} S/cm을 나타내었고, PAAK과PAAK-co-PAAM으로 구성된 겔 전해질에서 19.8×10^{-2}, 16.9×10^{-2} S/cm로 각각 나타내었다. CV 측정 결과 주사속도 4 mV/s에서 1 M KCl에서 200 F/g, PAAK과 PAAK-co-PAAM으로 구성된 겔 전해질에서 485, 380 F/g으로 나타내었다. 이는 겔 형성으로 인한 전해액과 전극간의 접합성이 향상되어 계면에서의 저항이 줄어들어 이온들이 전극 표면에 흡·탈착 하는데 도움을 주어 캐패시턴스특성을 증가시키는데 도움을 준다고 판단된다.

참고문헌

1. Gu, H. B., Kim, J. U., Song, H. W., Park, G. C., Park, B. K., "Electronical Properties of Carbon Composite Electrode with Polymer Electrolyte for Electric Double Layer Capacitor", *Electrochimica Acta*, **45** 1533-1536, 2000.

2. Arbizzani, C., Mastragostino, M., Meneg, L., "Polymer-Based Redox Super-capacitor : A Comparative", *Electrochimica Acta*, **41** 21-26, 1996.

3. Lee, H. Y., Goodenough, J. B., "Ideal Supercapacitor Behavior of Amorphous V2O5·nH2O in Potassium Chloride (KCl) Aqueous Solution", *Journal of Solid State Chemistry*, **148(1)** 81-84, 1999.

4. Lee, K. T., Lee, J. F., Wu, N. L., "Electrochemical characterizations on MnO_2 supercapacitors with potassium polyacrylate and potassium polyacrylate-co- polyacrylamide gel polymer electrolytes", *Electrochimica Acta*, **54** 6148-6153, 2009.