분산제 PVA에 따른 수퍼커패시터용 이산화망간전극의 전기화학적 특성

Electrochemical Properties of MnO_2 electrode for supercapactor with a Diffuser (Polyvinylalcohol)

이상오, 김한주, 박수길
(Sang-oh Lee*, Han-Joo Kim, Soo-Gil Park)

Abstract

This research made a study of MnO_2 electrode for supercapacitor with a diffuser (Polyvinyl alcohol). Manganese dioxide was used as active material. We tried to increase specific surface area by adding PVA. Manganese dioxide was synthesized by a sol-gel method using fumaric acid and oxalic acid in low temperature with high yield. Therefore, We prepared Manganese dioxide powder. This powder was used by active materials.

The electrode was made by a mixture of active material, ketjen-black which is a large specific surface area, and PVdF-co-HFP as binder agent with using Nickel mesh as current collector.

Here we reported on the synthesis and electrochemical performance of a enhanced material. All active materials have been submitted to X-ray diffraction and Scanning electron microscopy.

Key Words : Supercapacitor, Sol-gel method, Diffuser

1. 서 론

정보통신의 발달과 산업의 고도화에 따라 에너지 저장에 대한 사회적 관심이 증가하고 있다. 현재, 에너지 저장장치에 대한 개발이 전지, 커패시터분야에 활발히 진행중이다. 이중에서도, 전극과 전해질 계면에서 형성되는 전기 화학적 이중층에 저장되는 에너지를 가진 커패시터를 '이중층 커패시터(doube layer capacitor)', '수퍼커패시터(supercapacitor)', '울트라커패시터(ultracapacitor)','파워커패시터(power capacitor)'라고들 말한다. 하지만, 본 논문에서는 이하 수퍼커패시터(supercapacitor)라고 명하겠다. 전기화학 커패시터는 고파워용 공급을 위한 독특한 에너지 저장 시스템으로 개발되어 왔다. 예를 들면, 전기자동차 추진력을 위한 수퍼커패시터 전지를 구성하는 이런 혼성 시스템은 강력하게 추구되어 왔다. 이런 하이브리드 시스템에서, 수퍼커패시터를 진척시키는 동안 peak power를 충족할 수 있다. 따라서, 이 전지는 근본적인 더 높은 에너지 밀도를 위해서, 고 파워밀도의 요구 없이 더 향상된 싸이클 수명을 위해서 최적화 될 수 있다. 전기화학 커패시터의 다른 전위 적용은 컴퓨터 메모리의 백업용 전력원이나, 카메라 플래쉬, 레이저 그리고 pulsed light의 발전기에 대한 응용이다. 수퍼커패시터의 용량은 전기이중층의 충/방전 또는 faradaic 산화환원반응으로부터 향상될 수 있다. 산화환원반응은 전기이중층보다 큰 용량 값을 주며 이것을 유사용량(Pseudocapacitor)라 부른다. 전도성 고분자와 산화환원반응을 견디는 전이금속산화물들은 Psedocapacitor용 전극의 활물질이다. 이들 재료 중, 무정형이면 수화된

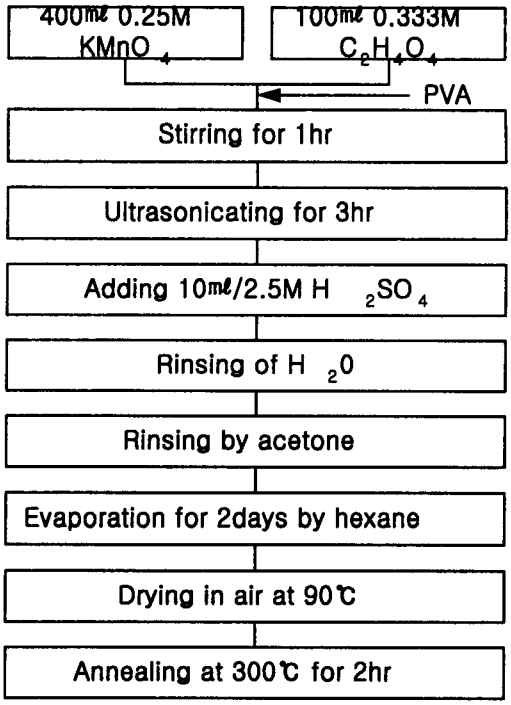
충북대학교 공업화학과
(충북 청주시 개신동 충북대학교
Fax : 043-272-8221
E-mail : leeso@just.chungbuk.ac.kr)

Ruthenium은 높은 비용량(720F/g)의 훌륭한 물질이 됨을 설명하였다. 그러나 Ruthenium 매우 비싸면 상업적 적용에 어렵다. 따라서, 실용적인 전기화학 커패시터를 개발하기 위해서 저가의 전극물질로 바꾸는 다양한 시도가 요구되어져 왔다. 이러한 개발의 추세에 맞추어서 오래 전부터 Ruthenium 이외에 전기이중층이외에 산화환원 반응에 기반을 둔 금속 산화물들이 연구되어져 왔으며 대표적인 물질로는 NiOx, V_2O_x, MnOx 등의 전이 금속 산화물을 들 수 있다. 이중에 망간옥사이드의 경우는 Sol-gel 방법을 통하여 여러 각도와 여러 분야로 연구되어왔다. 다양한 Sol-gel방법은 나노 구조의 망간의 크기나 구조를 형성함에 있어 다양한 현상을 보여주고 있으며 건조과정에서 여러 가지 방법을 통해서 활물질 자체로서 그 특성을 변화시키는 여러 가지 기술들이 소개되어져 왔다. 이 연구에서는 고분자 PVA가 분산제로 쓰여진 것이며 이러한 분산제를 통하여 이산화망간 전극의 구조가 어떻게 변화되었으며 전기화학적으로 어떠한 특성을 보이는지 알아보았다.

2. 실 험

시약등급인 Potassium permanganate (KMnO4, 99.3%, Hayashi Pure Chemical Industries Ltd), Fumaric acid, PVA(polyvinylalcohol, CH_2CHOH 99%, Yakuri Chemical co), (COOHCH=CHCOOH, 99%, Junsei Chemical co), Potassium hydroxide (KOH, 85% assay, Tokyo Ohka Kogyo), Sodium Sulfate(Na_2SO_4, 99.0% Shinyo Pure Chemical),hexane($CH_3(CH_2)_4CH_3$),96%and Acetone(CH_3COCH_3) 물질들이 위와 같이 사용되었다. 그 외에 시약등급인 N-methyl-2-pyrrolidione(N-MP), 일본의 Nilko 사의 Nickel mesh(60mesh)가 사용되었다. 망간 옥사이드는 1차 전지와 2차 전지의 활물질로써 널리 사용되고 있으면 그 합성 방법은 다양하게 연구되어져 왔다. 여기서는 졸-겔법을 바탕으로 한 Fumaric reduction method 을 사용하였으며 전구체인 Potasium permanganate($KMnO_4$)을 사용하였다. 실험과정은 Scheme 1 과 같다.

Fumaric reduction method[1] ; A 400㎖ 부피의 0.250 M $KMnO_4$ 와 100㎖ 의 0.333 M fumaric acid sodium salt 혼합되고 1시간동안 교반 하였다. 그후에 3시간동안 교반과 초음파를 이용하여 재교반 과정을 거쳤다. 여기에 사용된 두 물질의 몰 부피는 4가의 망간 옥사이드의 산화상태를 얻기 위해 다음과 같은 $KMnO_4$ / $C_2H_4O_4$=10/3 비를 적용하였다.



Scheme 1. Preparation Fig 3. Preparation of Manganese dioxide gel.

여기에서 분산제역할을 수행하는 PVA를 각각의 무게비율로 첨가하였다. 최종농도는 졸을 기준으로 0.2 M 정도이다. 이 반응은 발열 반응이며 졸에서 젤로의 전환은 0.1 M 정도를 기대 할 수 있다. 완전한 반응은 적정을 통해서 확인되었으며 과망간산의 보라색이 암갈색으로 변화했을 때 산화 상태를 어느 정도 짐작할 수 있다. 초음파 처리 후에, 미 반응된 망간이온을 제거하기 위해서 2.5 M H_2SO_4 를 사용하였다. 합성과정의 반응식은 (1) 같이 나타낼 수 있다.

$$3HO_2CCH=CHCO_2H + 10KMnO_4 \leftrightharpoons 10MnO_2 + 4H_2O + 6CO_2 + 3KO_2C\text{-}CO_2K + 4NaOH \quad (1)$$

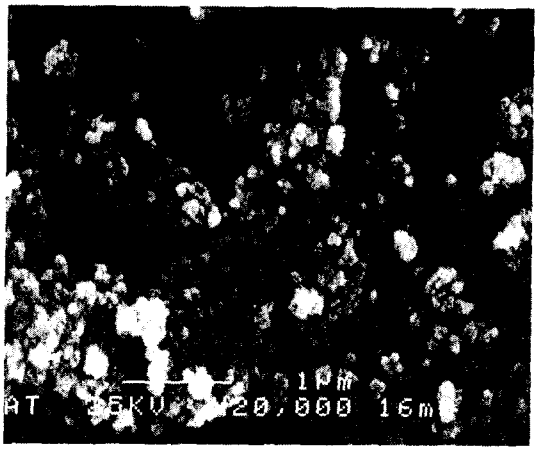
이렇게 하여 준비된 이산화망간 powder를 전극 제조과정에 사용하였다. 전극 제조는 제조된 MnO_2 파우더 80%를 도전재인 ketjen black 10%와 바인더로 PVdF-co-HFP 10%로 균일하게 혼합한 후에 용매인 NMP에 녹여 knife casting법을 이용하여 필름 상태로 전극 활물질을 제조하였다. 제조된 전극 활

물질을 집전체인 Ni-mesh에 hot press로 압착하여 전극으로 만들었다.

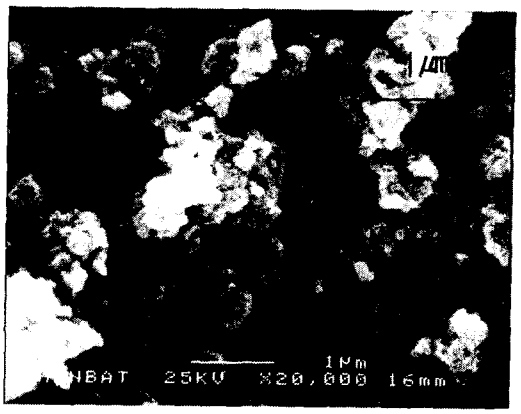
3. 결과 및 고찰

합성된 망간분말의 표면을 분석하기 위해서 SEM 분석이 수행되었다. 배율을 ×20000으로 하여 1㎛ 단위로 표시하였다. 또한 합성된 망간의 결정성에 따른 구조를 알아보기 위에서 X-Ray diffraction을 이용하여 결정성에 따른 성분의 분석하였다.

Fig 1. 은 sol-gel 법에 따라 제조된 이산화망간 powder의 SEM분석사진이다. 여기서 이산화망간의 한 particle의 입자가 뭉쳐있는 모양을 하고 있다. 하지만 한 개의 단위를 생각하면 nano 단위인 것을 알 수 있었다. 하지만 Fig 1.(a)는 0.1wt%를 PVA solution 형태로 혼합하여 얻어진 SEM image이다. 또한 Fig 1.(b)는 같은 양의 solution 형태가 아닌 PVA 분말을 혼합하여 얻어진 것이다. 이 image를 보아 solution 형태를 혼합한 것은 분산되어 있는 형태를 보이지만 분말을 혼합 시에는 PVA가 분산제 기능을 하는 것이 아니라, 결착제 형태로 작용하는 것으로 보인다. 이러한 것은 PVA가 분산제로 작용하여 pore size를 줄여 비표면적을 늘리는 작용을 하기 위해선 무엇보다 solution 형태를 이루는 것이 중요하다. 또한 Fig 2 에서는 준비된 이산화망간 powder에 대한 XRD 측정 값이다. 이것을 통하여 solution 형태와 분말 형태가 각각 무정형과 결정형임을 볼 수 있다. 분산이 잘 되었을 경우에는 무정형을 나타낸다. 하지만 분산제가 아닌 결착제로 작용했을 경우에는 결정형태를 나타냄을 알 수 있다.

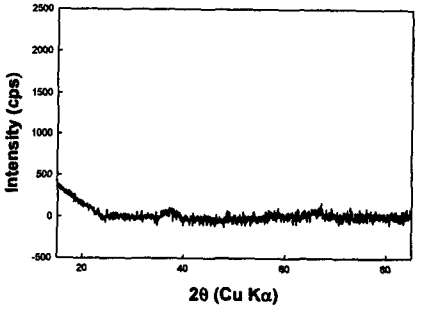


(a)

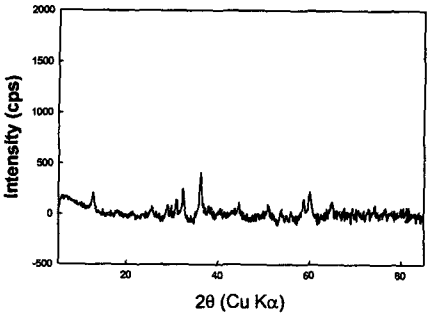


(b)

Fig. 1. Scanning Electromicroscope images; (a) Manganese dioxide with adding PVA solution (b) Manganese dioxide with adding PVA powder.



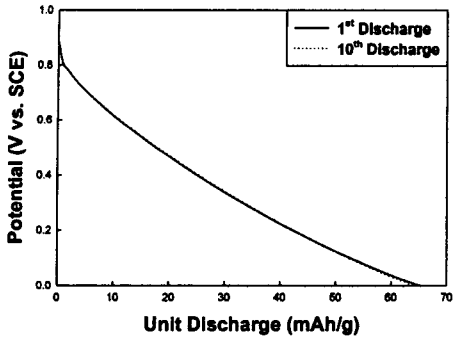
(a)



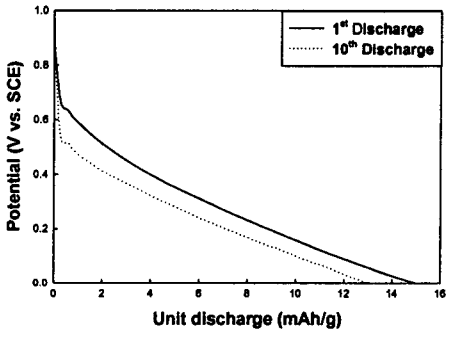
(b)

Fig. 2. X-ray powder patterns; (a) Manganese dioxide with adding PVA solution (b) Manganese

dioxide with adding PVA powder.



(a)



(b)

Fig. 3. Constant current discharge at 0.5M Na_2SO_4 electrolyte; (a) Manganese dioxide with adding PVA solution (b) Manganese dioxide with adding PVA powder.

Fig 3 에서는 준비된 이산화망간전극에 대한 정전류방전을 삼상전극의 half cell 기준으로 측정한 것이며 이에 대한 그래프이다. 이 그래프에서도 알 수 있듯이 PVA solution 형태(250F/g)가 분말형태(60F/g)보다도 좋은 성능을 보이고 있다. 또한 사이클 성능도 좋게 나타났다.

4. 결 론

졸-겔 방법으로 얻어진 이산화망간 powder는 높은 수율을 가지며 이를 전극에 이용 시 제조과정이 쉬우며 낮은 온도에서도 가능하다. 또한 망간은 기타 여러 전이물질보다 가격이 싸고 환경친화적인 특징을 가지고 있다. 이런 powder를 보다 비표면적을 높이고 particle size를 줄이기 위해서 분산제인 PVA를 사용하였다. 또한 분산제 PVA를 사용시 solution 형태를 이용하여 좋은 결과를 보였다. 싸이클 성능이나 방전용량에서 비교적 높은 성능을 보였다.

감사의 글

본 연구는 주식회사 삼화전기의 지원에 의해서 이루어진 연구로써, 관계 주식회사에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] M A. Anderson, and T W. Chapman, J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 5, pp. 1629-1632, May 1996

[2] Suh-Cem Pang, M A. Anderson, and T W. Chapman, J. Electrochem. Soc., vol. 147, no. 2, pp . 444-450, (2000)

[3] J J. Xu, A A. Kinser, B B. Owens, and W H. Smyrl, Electrochem and solid-state Letts., Vol. 1, No. 1, pp. 1-3 (1998)