

슈퍼커패시터용 DAAQ/CNFs 전극의 제조

이태수, 이윤희, 최원경*, 박수길

충북대학교, 한양대학교*

Synthesis of CNFs(Carbon Nanofibers)/DAAQ electrode for Supercapacitor

Tae-Soo Lee, Yun-Hee Lee, Weon-Kyung Choi*, Soo-Gil Park

Chungbuk National University, Hanyang University*

Abstract

A new type electric double layer capacitor (EDLC) was constructed by using carbon nanofibers (CNFs) and DAAQ(1,5-diaminoanthraquinone) electrode. Carbonaceous materials are found in variety forms such as graphite, diamond, carbon fibers etc. While all the carbon nanofibers include impurities such as amorphous carbon, nanoparticles, catalytic metals and incompletely grown carbons. We have eliminated of Ni particles and some carbonaceous particles in nitric acid. Nitric acid treated CNFs could be covered with very thin DAAQ oligomer from the results of CV and TG analyses and SEM images. A crystalline supramolecular oligomer of 1,5-diaminoanthraquinone(DAAQ) was successfully prepared as a thin film by electrochemical oxidation from an acidic non-aqueous medium. DAAQ oligomer film exhibited a specific capacity as 45-50 Ah/kg in 4M H₂SO₄. Its electrochemical characteristics were investigated by cyclic voltammetry. And compared with different electrolyte of aqueous type. During ultrasonic irradiation CNFs was to disperse in 0.1M H₂SO₄. As a result, CNFs coated by DAAQ composite electrode showed relatively good electrochemical behaviors.

Key Words : EDLC, CNFs, DAAQ, supercapacitor

1. 서론

최근 산업화가 고도화되어지고 정보통신 산업이 발달함에 따라서 그에 따른 휴대용 전화나 전기자동차 그리고 노트북 컴퓨터 등 많은 고출력 에너지를 요구하는 고성능 휴대용 전원장치에 대한 관심이 고조되고 있다. 이러한 사회적 요구에 따라서 고출력 슈퍼커패시터(super capacitor)에 관한 연구가 탄소계, 금속산화물계, 전도성 고분자 계를 사용하여 활발히 진행되어지고 있지만, 탄소계 만이 EDLC로 상업화에 성공하여 제작되고 있다. 슈퍼커패시터는 전해 커패시터의 파워 특성과 2차전지의 높은 에너지 저장 특성의 장점을 강조한 시스템이지만, 아직까지는 에너지 밀도가 2차전지에 비해 많이 부족하여 이를 보완하고 성능이 뛰어난 전극을 만드는 것이 필요하다. 이를 충족시켜주기

위해 전도성 고분자를 이용한 전극의 제조에 관한 연구가 최근 세계곳곳에서 진행되고 있다. 전도성 고분자를 이용한 커패시터는 기존의 커패시터보다도 파워 밀도가 높고 에너지 밀도도 비교적 높은 편이다. 금속 산화물을 이용하거나 전도성 고분자를 이용한 고용량커패시터는 낮은 사이클 성능 및 낮은 구동전압 등으로 인하여 실제 상업화에는 어려우며, 이를 개선하기 위한 여러 재질간의 하이브리드화 및 개질 등이 연구되어 지고 있다.

본 연구는 EDLC(Electric Double Layer Capacitors)용 전극 재료로 많이 연구되고 있는 탄소재질을 사용하여 이를 전도성 고분자로 코팅시켜서 재질의 장단점을 보완하고자 CNFs를 나노수준으로 제조한 후 전도성 고분자인 DAAQ를 코팅하여 파워밀도 및 에너지 밀도를 향상시키며, 또한 사이클 성능을 개선하고자 하였다.

2. 실험

2.1 CNFs의 제조

CNFs는 TCVD(Thermal Chemical Vapor Deposition)에 의해 제조하였다. Ni 촉매를 지지체로 사용하여 C_2H_2 가스를 고온에서 분해시켜서 생성되는 탄소물질을 촉매에 섬유 형태로 성장시켰다. 우선 제조된 Ni 촉매를 상온의 전기로 중심부에 넣고 아르곤 가스를 주입하면서 전기로의 온도를 $600^{\circ}C \sim 700^{\circ}C$ 정도까지 승온시켰다. 아르곤 가스를 계속적으로 주입하면서 수소가스를 주입시켜 순수한 Ni 촉매의 표면이 형성되면 아르곤 가스를 차단하고 수소와 hydrocarbon gas를 주입하여 탄소나노섬유를 제조하였다. 제조 후 Ni 촉매를 제거하기 위해 HNO_3 처리하여 순수한 Spiral 형태의 탄소나노섬유를 얻었다.

2.2 CNFs-DAAQ의 제조

본 연구에 사용된 시약은 다음과 같다. DAAQ(Aldrich. Co. 99%), $(NH_4)_2S_2O_8$ (Ammonium persulfate, Aldrich, Co.)을 사용하였다. 제조된 탄소나노섬유를 0.1M H_2SO_4 에 분산시킨 후 DAAQ monomer를 넣고 Sonication을 시킨다. 잘 분산된 탄소나노섬유에 산화제($(NH_4)_2S_2O_8$)를 넣고 48시간 동안 계속적으로 Sonication을 시킨다. 48시간 후 $60^{\circ}C$ 진공오븐에서 24시간을 건조시킨다. 이와 같은 실험방법을 그림 1.에 정리하였다.

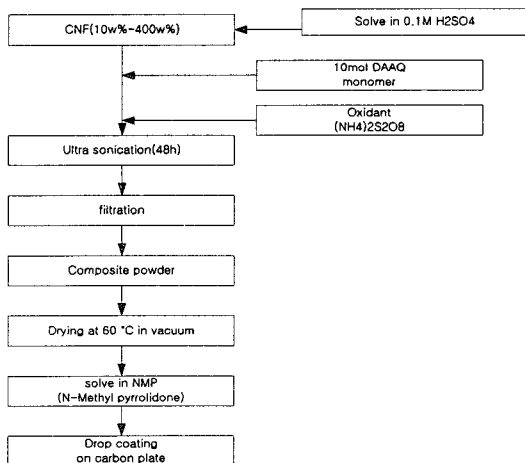


그림 1. CNFs-DAAQ의 제조방법.

2.3 작업(Test) 전극제조

위와 같이 제조된 CNF-DAAQ 분말을 전극활물질로 사용하기 위해 NMP(N-Methylpyrrolidone)의 용액에 균일하게 분산을 시켰다. 분산된 용액을 집전체인 carbon plate 또는 carbon paper 위에 반응 면적 $1 \times 1 (cm^2)$ 의 크기로 drop coating을 하여 진공오븐에서 $25^{\circ}C$, 24시간 건조하여 전극을 제조하였다. 전기 화학적 특성을 확인하기 위해, 전해질은 4M H_2SO_4 와 1M KOH를 사용하였고 Ag/AgCl을 Reference 전극으로 백금 망울 Counter 전극으로 사용하여 전형적인 Half Cell로 구성하여 전기 화학적인 산화·환원 거동을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CNFs의 Ni 촉매의 제거

탄소나노섬유를 제조한 후 Ni 촉매를 제거하여 순수한 섬유를 얻었다.

그림 2는 Ni 촉매를 제거하기 전의 TEM 사진이며 그림 3은 Ni 촉매 제거 후의 TEM 사진이다. HNO_3 처리를 하여 Ni 촉매를 제거하여 순수한 탄소나노섬유를 얻음을 확인하였다. 또한 그림 4의 TGA 분석을 통해서도 Ni촉매가 제거되었음을 확인하였다

또한 처리 전에는 Ni촉매가 산화하는 현상을 확인하였으나 처리 후에는 이러한 현상이 나타나지 않음으로써 촉매가 제거되었음을 확인할 수 있었다.

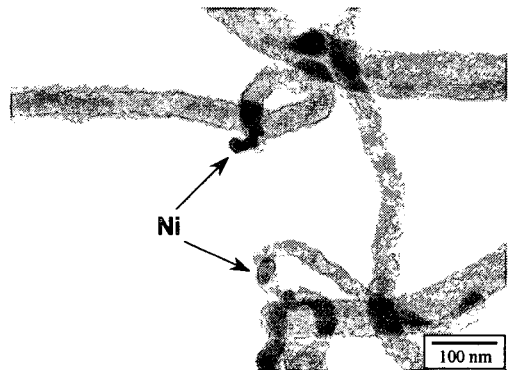


그림 2. 처리전의 탄소나노섬유의 TEM 사진.

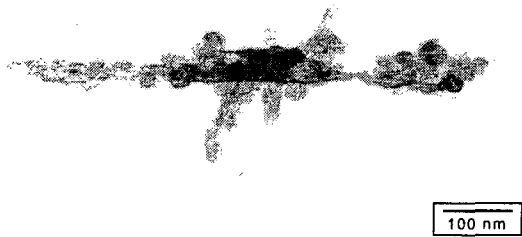


그림 3. HNO₃ 처리 후의 탄소나노섬유의 TEM 사진.

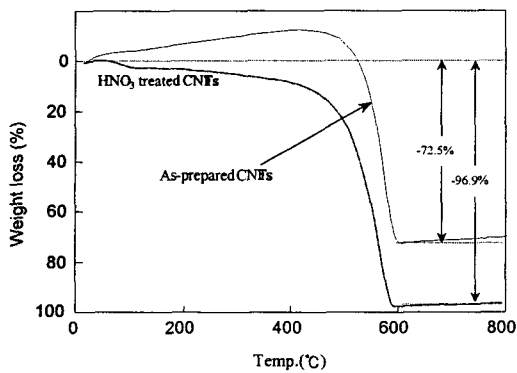


그림 4. 탄소나노섬유의 HNO₃ 처리 전과 후의 TGA 변화.

따라서 이렇게 제거된 탄소나노섬유는 그림 5에서와 같은 형태를 확인할 수 있었으며 이를 이용하여 전도성 고분자 물질인 DAAQ와 합성을 하였다. 또한 형태도 Spiral 모형을 갖고 있음을 그림 5에서 확인하였다.



그림 5. 탄소나노섬유의 SEM 사진.

3.2 CNFs-DAAQ의 합성

CNFs와 DAAQ를 합성하여 전기 화학적인 시너지 효과(Synergistic Effect)를 얻고자 하였다.

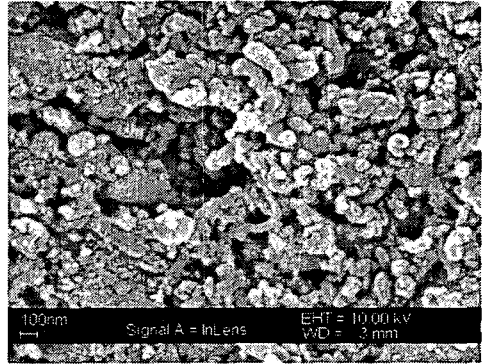


그림 6. 탄소나노섬유의 SEM 사진.

CNFs주위에 DAAQ가 코팅되었음을 그림 6에서 확인할 수 있었으며 또한 TGA 변화를 통해서 코팅이 이루어 졌음을 그림 7에서 확인할 수 있었다. 그러나 그림 7에서 CNFs/DAAQ의 질량이 감소하는데 CNFs에서 감소하는 현상과는 달리 질량이 감소하지 않음을 확인하였다. 이러한 현상에 대한 연구가 좀 더 진행되어야만 한다.

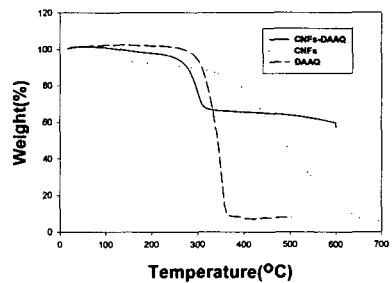


그림 7. CNFs와 DAAQ 그리고 CNFs/DAAQ의 TGA 변화.

3.3 CNFs-DAAQ의 전기화학적 특성

그림 8과 9에서 DAAQ와 CNFs의 전기화학적 특성이 4M H₂SO₄에서 좋은 특성을 보이고 있으나 대전류 방전을 함에 있어서 피크가 쉬프트 되는 현상을 보이고 있다. CNFs/DAAQ를 합성함으로써 이러한 문제점을 보완하는 방향으로 연구를 계속적으로 진행해야 한다.

참고 문헌

- [1] 이희우, 김한주, 김성호, 박수길, "Supercapacitor용 CoOx ambigle의 전해질에 따른 전기화학적 특성", 한국전기전자재료학회 2001년도 하계 학술대회 논문집, Vol. 2, No. 2, p. 749-752
- [2] S. Suematsu and K. Naoi, "Quinone - introduced oligpmeric supramolecule for supercapacitor", Journal of Power Sources, Vol. 97-98, p. 816-818, 2001.
- [3] T. Y. Chang, X. Wang, D. A. Evans, S. L. Robinson, J. P. Zheng, J. Power Sources 110 (2002) p. 138-143
- [4] Han-Joo Kim, Soo-Gil Park "Electochemical Characteristics of Cobalt Oxide Electrode for Supercapacitor", Electrochemistry, Vol. 69, No 11, p. 54-58 (2001)

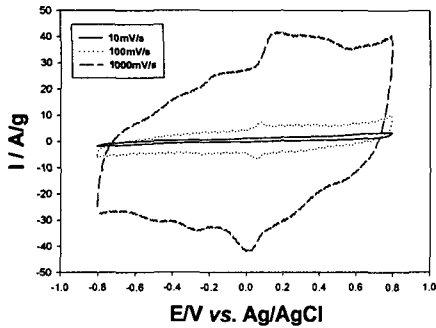


그림 8. DAAQ 전극의 CV 변화.

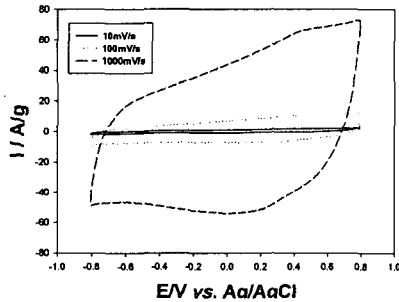


그림 9. CNFs 전극의 CV 변화.

4. 결론

본 연구는 탄소재질과 전도성고분자의 단점을 보완하고, 각각의 우수한 전기 화학적 성질을 향상 시키고자 hybride 개념에서 연구되었다. DAAQ로 코팅된 CNFs는 TGA그리고 SEM 이미지를 통해서 코팅이 잘 이루어 졌음을 확인하였다. 위와 같은 연구 결과로부터 본 연구에서 제조된 복합전극들이 코팅이 이루어졌음을 확인할 수 있었으며 본 연구는 나노 복합재료에 대한 기초적인 연구이므로, 파워밀도 뿐만 아니라, 에너지밀도를 더욱 향상시키기 위한 연구방향으로 진행되어야만 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 동경농공대학의 K. Naoi 교수 연구실 과 북해도 대학과의 공동연구에 의해 수행되었습니다.