

초대용량전기화학콘덴사전극용 그라펜/이산화망간 나노복합물의 합성과 그 전기화학특성

리권일, 전민웅, 조광호

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《최신과학기술에 기초하여 에네르기생산방식을 개선하며 나라의 경제를 에네르기절약형으로 전환하여야 합니다.》(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 47페이지)

최근 심각하게 제기되는 환경오염을 막기 위하여 세계적으로 전기자동차를 광범히 리용하고있다. 여기서 중요하게 나서는 문제는 전원으로 리용되는 리튬이온축전지나 수소-니켈축전지의 수명이 전기자동차의 가속과 시동때 걸리는 과부하로 하여 짧아지는것이다.

초대용량전기화학콘덴사는 출력밀도가 매우 높고 수명이 길며 고속충방전을 실현할수 있는 우점으로 하여 전기자동차의 전원으로 널리 리용되고있다.[2]

초대용량전기화학콘덴사의 개발에서는 값죽고 생산공정이 간단하며 성능이 좋은 전극재료를 합성하는것이 추세로 되고있다.

지금까지는 그라펜/과도금속산화물복합재료를 Ru나 Co와 같은 가격이 비싸고 환경에 나쁜 영향을 미치는 원소들로 전극재료들을 합성하였다.[1-3]

우리는 값이 낮으면서도 환경에 영향을 주지 않는 Mn을 리용하여 그라펜/이산화망간 나노복합재료를 합성하고 그라펜과 이산화망간의 배합비가 전극의 비용량특성에 미치는 영향을 평가하였다.

실험 방법

그라펜제조 전구체인 산화그라펜은 선행연구[4, 5]에서와 같은 개량된 혼산법(휴머법)으로 제조하였다. 산화그라펜 1.5g을 100mL들이 둥근밀플라스크에 넣고 여기에 60 μ L의 히드라진수화물(분석순)을 첨가하여 환원시킨 다음 얻어진 검은색의 분산액을 려과하고 탈이온수와 에타놀로 각각 세척하였다. 다음 60 $^{\circ}$ C에서 10h동안 진공건조시켰다.

이산화망간제조 질산망간수화물(분석순) 1.0g과 과망간산칼리움 1.62g을 80 $^{\circ}$ C로 가열된 탈이온수에 각각 용해시킨 후 두 용액을 혼합하고 온도를 80 $^{\circ}$ C로 유지하면서 2h동안 교반하였다. 반응생성물을 탈이온수와 에타놀로 충분히 세척하고 100 $^{\circ}$ C에서 10h동안 진공건조시켰다.

그라펜/이산화망간복합물제조 우에서 합성한 그라펜과 이산화망간을 각각 에틸렌글리콜(분석순)용액에 분산시키고 5h동안 초음파처리한 후 교반하면서 일정한 질량비로 혼합하였다. 복합물을 80 $^{\circ}$ C에서 10h동안 진공건조시켰다.

특성검토 그래펜과 이산화망간의 배합비가 각각 1 : 2, 1 : 4, 1 : 6인 복합물을 제조하였다.

시험전극은 복합물에 아세틸렌흑과 흑연, 폴리테트라불화에틸렌을 75 : 10 : 8 : 7의 질량비로 혼합하고 반죽하여 발포니켈집전체에 도포한 다음 10MPa의 압력으로 압착성형하는 방법으로 제조하였다.

복합물의 결정구조와 형태는 X선회절분석기(《SmartLab》)와 주사전자현미경(《JSM-6610A》)으로, 전기화학적특성은 1mol/L 류산나트륨전해액에서 3전극체계를 리용하여 정전류충방전법으로 검토하였다. 이때 비교전극으로는 포화감홍전극을 리용하였으며 측정온도는 25℃로 하였다.

실험결과 및 해석

합성한 그래펜/이산화망간복합물의 XRD도형은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 $2\theta=23^\circ$ 에서 그래펜의 회절봉우리가, 12, 37, 66°에서 이산화망간의 회절봉우리들이 나타났다. 이것은 선행연구결과[3, 4]와 일치한다.

합성한 그래펜/이산화망간복합물의 SEM사진은 그림 2와 같다.

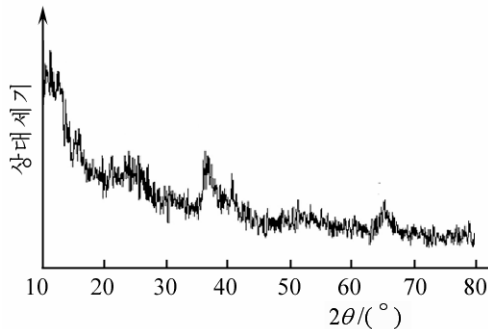


그림 1. 그래펜/MnO₂복합물의 XRD도형

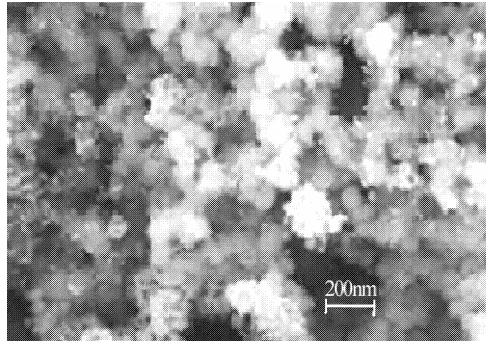


그림 2. 그래펜/MnO₂복합물의 SEM사진

그림 2에서 보는바와 같이 복합물은 잘 발달된 기공구조를 가지고있으며 크기가 150nm 정도인 구모양이다. 이산화망간은 그래펜우에 균일하게 분포되어있다.

70mA/g의 정전류조건에서 10차 충방전시킨 후 전극의 비용량(F/g)을 다음식[4]으로 계산하였다.

$$C = \frac{I}{\frac{dV}{dt}m} \approx \frac{I}{\frac{\Delta V}{\Delta t}m}$$

여기서 I 는 전류의 세기, ΔV 는 전압변화, Δt 는 전압변화에 대응한 시간변화, m 은 전극의 질량이다.

그래펜/이산화망간전극의 정전류충방전곡선은 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 그래펜/이산화망간전극의 충방전곡선은 전형적인 전기화학콘덴서의 충방전곡선형태를 잘 만족시킨다.

그래펜과 이산화망간의 배합비가 1 : 4인 전극의 충방전특성은 배합비가 1 : 2, 1 : 6인 전극에서보다 더 좋다.

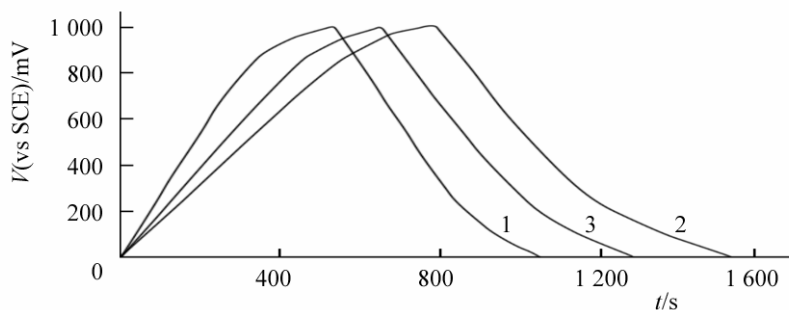


그림 3. 그래펜/이산화망간전극의 정전류충방전곡선
1-3은 그래펜과 이산화망간의 배합비가 각각
1 : 2, 1 : 4, 1 : 6인 경우

그래펜과 이산화망간의 배합비가 1 : 4인 전극의 비용량을 계산한 결과 278F/g으로서 배합비가 1 : 2, 1 : 6인 전극의 비용량(225, 234F/g)보다 훨씬 더 크다.

그래펜과 이산화망간의 배합비에 따라 전극의 비용량특성이 달라지므로 배합비를 적당히 조절하여 전기화학적특성이 좋은 전극재료를 제조할수 있다.

그래펜/이산화망간전극의 비용량값은 순수한 그래펜전극의 비용량값(200F/g)보다 훨씬 더 큰 값을 가지는데 그것은 복합물속에서 이산화망간의 다음과 같은 준파라데이반응과 관련된다[3]고 볼수 있다.



그래펜/이산화망간전극에서 비표면적이 큰 그래펜에서의 정전기적흡탈착과정을 통한 에네르기저장과 동시에 이산화망간의 준파라데이반응에 의한 에네르기저장반응이 동반되므로 전극의 비용량이 순수한 그래펜이나 이산화망간전극의 비용량보다 더 커지게 된다.

맺는 말

우리가 새로운 방법으로 합성한 그래펜/이산화망간나노복합물은 원가가 낮으면서도 성능이 높은 실용적인 초대용량전기화학콘덴샤의 전극재료이다.

복합물전극의 비용량특성은 그래펜과 이산화망간의 배합비가 1 : 4일 때 제일 좋다.

참고 문헌

- [1] 전민웅 등; 화학과 화학공학, 2, 63, 주체99(2010).
- [2] Wanghuan Guo et al.; J. Colloid and Interface Science, 437, 304, 2015.
- [3] Zong Chen et al.; Particuology, 15, 27, 2014.
- [4] Guoping Xiong et al.; J. Power Sources, 227, 254, 2013.
- [5] W. S. Hummers et al.; J. Am. Chem. Soc., 80, 1339, 1958.

Synthesis of Graphene/MnO₂ Nano Composite for the Electrode of Super-Capacitor and Its Electrochemical Characteristics

Ri Kwon Il, Jon Min Ung and Jo Kwang Ho

The graphene/MnO₂ nano composite prepared by new method has the high performance and manufacturing cost is low, so it is a practical electrode material for the super-capacitor.

The specific capacitance of the composite electrode is the highest when the mixing ratio of graphene and MnO₂ is 1 : 4.

Key words: graphene, super-capacitor