(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0013327
(43) 공개일자 2014년02월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 9/28 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0080010
(22) 출원일자 2012년07월23일
심사청구일자 2012년07월23일

(71) 출원인
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
고장면
대전 유성구 덕명로 63, 101동 1802호 (덕명동, 하우스토리네오미아)
염철기
충청북도 음성군 대소면 미곡리 30-1
남지현
대전 서구 관저로 83, 211동 801호 (관저동, 신선마을아파트)
(74) 대리인
특허법인세원

전체 청구항 수 : 총 7 항

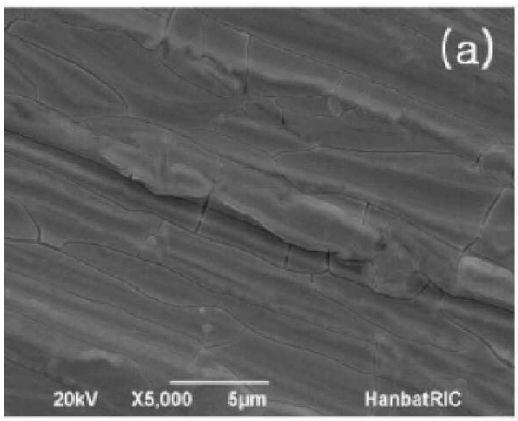
(54) 발명의 명칭 **고분자겔 전해질과 금속산화물 전극을 포함하는 수퍼캐패시터**

(57) 요 약

본 발명은 음극/전해질/격리판/전해질/양극의 구조를 갖는 수퍼캐패시터에 있어서, 상기 전극물질로서 금속 호일(foil) 상에 순환전압전류법을 이용하여 -0.5 내지 1.5 V의 전위 범위 및 20 내지 3,000 mV/s의 주사 속도로 RuO_2가 전착되어 얻어진 물질을 사용하며, 상기 전해질로서 PAMPS[폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산)], PAA[폴리(아크릴산)], 또는 PAAK[폴리(아크릴산), 부분 칼륨염] 중 어느 하나, 또는 PAMPS[폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산)], PAA[폴리(아크릴산)], 또는 PAAK[폴리(아크릴산), 부분 칼륨염] 중 어느 하나와 H_2SO_4의 혼합물을 사용함을 특징으로 하는 수퍼캐패시터에 관한 것이다.

본 발명의 수퍼캐패시터는 순환전압전류법을 이용하여 금속 호일에 RuO_2를 전착되어 얻어진 전극 물질, 및 특정된 고분자 겔 전해질을 사용함으로써, 축전 용량의 향상을 나타내며, 임피던스의 측정 결과, 높은 주파수에서 90° 에 가까운 위상각(phase angle)을 나타내어 우수한 수퍼캐패시터로서 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1a



특허청구의 범위

청구항 1

음극/전해질/격리판/전해질/양극의 구조를 갖는 수퍼캐패시터에 있어서,

상기 전극 물질로서 금속 또는 비금속 호일(foil) 상에 순환전압전류법(cyclic Voltammetry)을 이용하여 -0.5 내지 1.5 V의 전위 범위에서 RuO_2를 전착함으로써 얻어진 물질을 사용하며,

상기 전해질로서 PAMPS[폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산)], PAA[폴리(아크릴산)], 또는 PAAK[폴리(아크릴산), 부분 칼륨염] 중 어느 하나, 또는 PAMPS[폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산)], PAA[폴리(아크릴산)], 또는 PAAK[폴리(아크릴산), 부분 칼륨염] 중 어느 하나와 H_2SO_4의 혼합물을 사용함을 특징으로 하는 수퍼캐패시터.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 RuO_2가 전착되는 호일의 재료는 백금, 스텐리스 스틸, 티타늄 등과 같은 금속; 또는 흑연, 전도성 카본, 고전도성 고무 필름 등과 같은 비금속 재료인 것을 특징으로 하는 수퍼캐패시터.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 전착된 RuO_2가 금속 또는 비금속 호일 상에 필름 형태를 가짐을 특징으로 하는 수퍼캐패시터.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 전착이 20 내지 3,000 mV/s의 주사 속도로 수행됨을 특징으로 하는 수퍼캐패시터.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 전착이 20 내지 60℃에서 10 내지 2,000 회의 순환 전착 조건으로 수행됨을 특징으로 하는 수퍼캐패시터.

청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 전해질이 PAMPS, PAMPS와 H_2SO_4의 혼합물, PAA와 H_2SO_4의 혼합물, 및 PAAK와 H_2SO_4의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 수퍼캐패시터.

청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 전해질이 PAMPS임을 특징으로 하는 수퍼캐패시터.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수퍼캐패시터에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 특정된 고분자 전해질 및 루테늄 산화물을 함유한 전극을 포함하여, 용량 성능이 우수한 수퍼캐패시터에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 휴대장치의 고용량화 및 고출력화에 따라, 에너지 저장장치에 대한 사회적인 관심은 날로 높아지고 있다. 현재는 리튬이차전지가 이러한 사회의 흐름을 반영하여 휴대용 전지로 많은 부분에서 사용되고 있다. 그러나, 리튬이차전지는 출력밀도가 낮은 단점을 가지고 있는데, 이에 따른 대체에너지의 수단으로 에너지 밀도와 출력밀도가 높은 수퍼캐패시터의 연구가 시작되었다.

[0003] 수퍼캐패시터는 배터리에 비해 높은 출력밀도를 가지며, 배터리와 함께 사용하는 경우 배터리의 수명을 길게 만들어 줌으로써 최근 에너지 산업의 발전과 더불어 그 연구가 활발히 진행되고 있다. 캐패시터는 전기이중층(electric double layer)의 원리를 이용한 전기이중층 캐패시터(electro double layer capacitor : EDLC)와 배터리와 유사하게 전류유도 과정(Faradaic 과정)에서 발생되는 슈도캐패시턴스에 의해 고축전 용량을 발현하는 슈도캐패시터(pseudocapacitor)가 있다.

[0004] 이러한 전기화학 캐패시터의 전극재료로는 크게 활성탄소계, 금속산화물, 전도성고분자로 나눌 수 있다. 활성탄소계는 우수한 수명특성을 갖지만 상대적으로 낮은 축전용량을 나타냄으로 충전용량의 향상이 요구된다. 전도성 고분자는 일반적으로 탄소계 보다는 축전용량이 크지만 전도성 고분자 주쇄의 열화 때문에 수명이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 반면에, 금속산화물을 재료로 하는 캐패시터는 높은 레독스 반응을 이용하여 활성탄을 이용한 EDLC보다 우수한 에너지밀도를 나타낸다.

[0005] 캐패시터의 재료요구와 더불어 최근에는 정밀 전자제품의 단소화 및 휴대화 추세에 따라 수퍼캐패시터도 박막화, 소형화가 요구되어지고 있다. 이와 같은 요구에 부응할 수 있는 신형 캐패시터 중의 하나가 고분자 겔 전해질(Polymer Gel Electrolyte : PGE)을 이용한 수퍼캐패시터이다. PGE를 이용한 수퍼캐패시터는 기존의 액체 전해질을 이용한 수퍼캐패시터가 가지는 액체 전해질의 누액으로 인한 신뢰성의 문제, 제조비용의 문제, 박막화의 어려움, 고용량화의 어려움 등의 문제를 보완해 줄 수 있는 차세대 수퍼캐패시터이다. 유연성을 갖는 PGE를 이용한 수퍼캐패시터는 휴대전화, 노트북, 캠코더 등과 같은 휴대용 전자제품으로 사용될 수 있으며, 적층에 의한 고전압대용량의 수퍼캐패시터 개발이 용이하여 전기자동차용 보조전원으로도 응용이 가능하다.

[0006] 그러나, 당해 분야에서는 여전히 축전 용량이 더욱 향상되고 용이하게 제조될 수 있는 수퍼캐패시터, 보다 구체적으로 전극 및 우수한 물리적 특성을 나타내는 고분자 겔 전해질에 대한 개발이 요구되고 있다.

[0007] 당해 분야에 기술된 종래 기술은 하기와 같다.

[0008] 대한민국특허출원 제2007-7028652호에는 전기 이중층 캐패시터용 전극 및 전기 이중층 캐패시터가 기재되어 있는데, 구체적으로, 흑연과 유사한 미세결정성 탄소를 갖는 탄소재를 포함하는 분극성 전극과, 스피로 화합물을 포함하는 전해질을 포함하여 이루어지는 전기 이중층 캐패시터가 기재되어 있다. 이는 탄소를 전극으로 사용함으로 축전용량이 낮고, 더욱이 액상의 전해질을 사용함으로 누액의 단점과 유기용매를 전해질로 사용함으로 이온전도도가 낮아 산계 수용액을 전해질로 사용하는 캐패시터보다 출력이 크게 떨어지는 단점과 셀 제조에 있어 전지 제조공정을 복잡하게 하는 단점이 있다. 또한 수퍼캐패시터의 형태의 변형 등 유연성에 한계가 있다.

[0009] 대한민국특허출원 제2011-7022099호에는 전기 이중층 캐패시터가 기재되어 있는데, 구체적으로 한 쌍의 집전체와, 상기 집전체의 사이에 배치되는 세퍼레이터와, 적어도 한쪽의 상기 집전체의 표면 중 상기 세퍼레이터에 대향하는 표면을 피복하는 도전성 피막과, 상기 집전체 및 상기 도전성 피막의 적어도 상기 도전성 피막의 표면 중 상기 세퍼레이터에 대향하는 표면에 접하도록 형성되는 분극성 전극과, 용매가 불소 함유 유기 용매이고, 상기 분극성 전극에 함침되는 전해액을 구비하는, 전기 이중층 캐패시터가 기재되어 있다. 이는 유기용매를 전해액으로 사용함으로 출력밀도가 떨어지는 단점이 있으며, 상기 유기용매가 가지는 단점을 여전히 가지고 있는 한계가 있다.

[0010] 캐나다 특허 제1,196,683호(크레이그(Craig))에는 금속 시이트 표면상에 금속 산화물을 용착시키도록 금속 산화물 용액에 티타늄 등의 전도성 금속 시트를 침액시키므로써 제조된 캐패시터가 기재되어 있다. 그 후, 코팅된 금속 시트가 건조되며, 다른 박막의 산화물층을 만들도록 침액 및 건조처리가 반복된다. 이러한 처리는 산화물층이 전극으로서 기능을 하는 충분한 두께를 가질 때까지 지속된다. 종래 기술에 개시된 바와 같이 금속 기판상에 산화물층을 용착시키는 것에 의해 슈퍼 캐패시터 전극을 제조하면 충분한 두께의 코팅을 이루기 위해서 전극을 반복적으로 침액하여야 하므로 비용이 많이 들고, 제조시간이 길다.

[0011] 미합중국 특허 제6,383,363호에는 비정질 루테늄 산화물과 황산수용액을 이용하여 고용량을 가진 캐패시터가 개시되어 있으나, 이는 슈도캐패시터(pseudo-capacitor) 또는 산화환원 캐패시터(redox capacitor)로 분류되는 것으로 금속산화물의 표면에서 금속이온의 산화수 변화가 수반되며 전하가 저장된다. 이러한 슈도캐패시터는 전기이중층 캐패시터가 전극표면에 형성된 이중층에만 전하를 저장하는 데 비해, 전극재료의 표면 근처 벌크(bulk)까지 전하를 저장할 수 있으므로 축전용량이 전기이중층 캐패시터에 비해 5배 정도 크고, 따라서 에너지밀도도 더 크다. 이러한 슈도캐패시터의 전극물질로 사용될 수 있는 금속산화물은 산화루테늄(RuO_x), 산화이리듐(IrO_x), 산화탄탈륨(TaO_x) 등을 들 수 있는데, 이러한 금속산화물을 구성하는 금속이온은 모두 전이금속이어야 하며, 전해액으로 강산이 사용되기 때문에 이러한 강산에 녹지 않아야 한다는 제약이 있으므로 전극물질이 고가

라는 한계가 있다. 또한 분말상의 입자형태의 전극물질을 사용함으로 결착제를 이용하여 전극을 코팅하여 압착 또는 압연하는 공정이 추가로 요구됨으로 수도캐패시터의 제조공정이 복잡해지는 단점이 있다. 또한 황산 등의 액상의 전해질을 사용함으로 누액, 제조공정의 유연성 등에 큰 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 축전 용량 특성이 향상된 수퍼캐패시터를 제공하는데 있다.

[0013] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또다른 과제들은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 해결하고자 하는 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 형태에 따른 수퍼캐패시터는 음극/전해질/격리판/전해질/양극의 구조를 갖는 수퍼캐패시터에 있어서, 상기 음극 또는 양극 물질로서 사용이 가능한 RuO_2를 금속 호일(foil) 상에 순환전압전류법을 이용하여 전착시킴으로써 얻어진 물질을 사용하며, 상기 전해질로서 PAMPS[폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산)], PAA[폴리(아크릴산)], 또는 PAAK[폴리(아크릴산), 부분 칼륨염]을 사용함을 포함한다. 상기 본 발명에서 제조한 RuO_2는 집전체에 전착형태로 코팅되는 필름상으로 제조됨으로 기존에 널리 사용되는 것 같이 분말상을 코팅하여 압착하는 공정이 생략되고, 전극 결착제나 도전제가 사용되지 않아 전극의 고밀도화가 가능하여 고에너지 밀도화 및 고출력화가 가능할뿐 아니라 전극의 제조비용이 크게 감소하는 장점이 있다. 또한 상기의 고분자 겔전해질로서 이온전도도가 매우 우수한 PAMPS를 사용함으로 고출력화, 전지의 디자인의 유연성, 경제적인 전지의 제조공성 구현이 가능한 장점이 있어 액상의 전해질을 사용하는 데서 기인하는 단점을 극복할 수 있다.

[0015] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따르면, 본 발명의 수퍼캐패시터는 순환전압전류법을 이용하여 금속 호일에 RuO_2를 전착되어 얻어진 전극 물질, 및 특정된 고분자 전해질을 사용함으로써, 축전 용량이 향상되며, 임피던스의 측정 결과 높은 주파수에서 90° 에 가까운 위상각(phase angle)을 나타내어 우수한 수퍼캐패시터로서 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 상이한 배율의 RuO_2 전극의 SEM 이미지로서, 도 1(a)는 5,000 배율의 SEM 이미지이며, 도 1(b)는 10,000 배율의 SEM 이미지이다.

도 2는 주사 속도에 따른 RuO_2 전극의 순환전압전류 곡선을 도시한 것이다: (a) 1M H_2SO_4, (b) PAMPS, (c) 1M H_2SO_4/PAMPS, (d) 1M H_2SO_4/PAA, (e) 1M H_2SO_4/PAAK.

도 3은 전해질에 따른 RuO_2의 순환전압전류 곡선을 도시한 것이다.

도 4는 상이한 전해질에 따른 RuO_2의 비용량(specific capacitance)을 도시한 것이다.

도 5는 1V에서 다양한 전해질에서의 RuO_2에 대한 임피던스 스펙트럼을 도시한 것이다: (a) 보데 플롯(Bode Plot), (b) 나이키스트 플롯(Nyquist Plot).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전문에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

[0019] 본 발명에 따른 수퍼캐패시턴스는 음극/전해질/격리판/전해질/양극의 구조를 갖는 수퍼캐패시터에 있어서, 상기 음극 물질로서 금속 호일(foil) 상에 순환전압전류법을 이용하여 RuO_2가 전착되어 얻어진 물질을 사용함을 특징으로 한다.

[0020] 상기 전극 물질은 금속 호일 상에 RuO_2를 전착시킴에 있어서 순환전압전류법(cyclic voltammetry)을 이용하여 얻어진 것을 특징으로 한다. 순환전압전류법은 당해 분야의 통상적인 순환전압전류 장치를 이용하여 수행 가능하며, 이러한 장치에 대해서는 본 발명에서 특별히 한정하지 않는다.

[0021] 본 발명에서 순환전압전류법을 이용한 전착은 -0.5 내지 1.5 V의 전위 범위 및 20 내지 3,000 mV/s의 주사 속도에서 수행함을 특징으로 한다. 보다 바람직하게, 전착은 400 내지 700 mV/s의 전착 속도로 수행되며, 가장 바람직하게는 500 mV/s의 전착 속도로 수행된다. 20mV/s 이하에서는 집전체에 코팅되는 전물 물질의 형태가 너무 치밀하게 전착되어 충방전시 이온의 확산이 어렵게 되어 출력 특성이 저하되는 단점이 있으며, 3,000 mV/s 이상의 주사 속도에서는 전착되는 쿨롱 효율이 떨어지는 단점과 박막이 아닌 후박으로의 필름제조에는 많은 시간이 소요되는 단점이 있다.

[0022] 또한, 이러한 전착은 20 ~ 60℃에서 10 내지 2,000 회의 순환 전착 조건으로 수행되며, 바람직하게 50℃ 및 400 회의 순환 전착 조건으로 수행된다. 20℃ 이하에서는 너무 치밀한 결정상의 전극물질이 전착되어 이온의 확산을 방해하여 출력특성 및 에너지밀도를 저하시키며, 60℃ 이상에서는 전극물질 표면에 수화되는 층이 얇아짐으로 축전용량이 감소하는 단점이 있다. 또한 10회 이하에서는 전착되는 전극물질이 너무 박막이어서 축전용량이 저하 되고, 2,000회 이상에서는 너무 두꺼운 후박이 형성되어 에너지 밀도를 감소시키는 단점이 있다.

[0023] 본 발명에서 이러한 RuO_2를 전착시키기 위한 기재 물질로서 금속 또는 비금속 호일이 사용된다. 상기 금속 호일의 재료로서는 백금, 스텐리스 스틸, 티타늄 등이 있으며, 비금속 호일의 재료로서는 흑연, 전도성 카본, 고전도성 고무 필름 등을 사용할 수 있다.

[0024] 이러한 금속 호일에 전착된 RuO_2는 금속 호일 표면에 균일하게 덮여 있는 판상 형태를 가짐을 특징으로 하는 것으로서(도 1a 및 1b 참조), 당해 분야에서 종래 형성된 RuO_2는 구 형태와는 전혀 상이하다. 전극 표면 RuO_2의 양은 전착 순환 횟수를 통해 용이하게 조절할 수 있다. 상기 본 발명의 기술은 분말상의 전극제조에 사용되는 바인더나 도전체를 추가로 사용하지 않음으로 고에너지화 및 고출력화가 가능하고, 전극의 제조공정 단순화에 크게 장점 이 있다. 또한 전착시 사용하는 전기량을 자유롭게 조절이 가능함으로 전극의 두께 및 형태를 매우 쉽게 조절할 수 있는 장점이 있다.

[0025] 또한, 본 발명의 수퍼캐패시터에서, 상기 전해질로서 PAMPS[폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산)], PAA[폴리(아크릴산)], 또는 PAAK[폴리(아크릴산), 부분 칼륨염]를 사용함을 특징으로 한다.

[0026] 상기 고분자 물질들은 단독으로 사용될 수 있으며, 또한 상기 고분자 물질 중 하나와 H_2SO_4의 혼합물의 형태로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 전해질은 PAMPS, PAMPS와 H_2SO_4의 혼합물, PAA와 H_2SO_4의 혼합물, 또는 PAA와 H_2SO_4의 혼합물, 더욱 바람직하게 PAMPS를 사용함을 특징으로 한다. 여기서, 상기 황산(H_2SO_4)의 혼합 비율은 혼합물의 80 내지 90 중량%로서, 이러한 범위 내에서 적절하게 조절할 수 있다.

[0027] 당해 분야에서는 루데늄 산화물의 반응 메카니즘에서 레독스(redox) 반응이 수소이온의 확산에 의해서 이루어진다는 것이 공지되어 있는데, 본 발명의 RuO_2 전극은 전해질로 PAMPS를 사용하였을 때에 고분자사슬이 전극물질에 흡착되어 전기이중측의 두께를 감소시키고 더 쉽게 수소이온이 전극물질에 흡착되게 도와 줌으로 1M H_2SO_4, 1M H_2SO_4에 혼합된 전해질을 사용하였을 때보다 전극에 더 쉽게 H^+ 이온을 공급받아 전기화학적으로 용량특성을 향상시킬 수 있는 것으로 이해될 것이다.

[0028] 본 발명에서 격리판 및 양극 물질은 본 발명의 음극 물질 및 전해질과 함께 사용할 수 있는 전지 및 캐패시터 분야에서 일반적으로 사용되는 것들을 사용할 수 있으며, 본 발명에서 특별히 제한되지 않는다. 이 중 격리판의

예에는 폴리에틸렌 부직포, 폴리프로필렌 부직포, 폴리에스테르 부직포, 폴리아크릴로니트릴 다공성 격리막, 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 헥사플루오로프로판 공중합체 다공성 격리막, 셀룰로스 다공성 격리막, 또는 레이온 섬유 등이 있다.

[0029] 이하에서 본 발명의 바람직한 실시예들이 기술되어질 것이다. 이하의 실시예들은 본 발명을 예증하기 위한 것으로서 본 발명의 범위를 제한하지 않을 것이다.

[0030] 실시예

[0031] **<실시예 1> 본 발명의 음극 물질의 제조**

[0032] 1. 재료

[0033] $RuCl_3 3H_2O$는 코지마 케미칼(kojima chemical)사의 것을 사용하였으며, 다른 모든 시약은 Aldrich사에서 구입하여 그대로 사용하였다. 집전체로 사용한 Pt는 표면의 불순물을 제거하기 위해 아세톤과 증류수를 사용하여 충분히 세척하여 건조 후 사용하였다.

[0034] 2. RuO_2 전극의 제조

[0035] RuO_2는 Auto Lab을 사용하여 순환전압전류법으로 Pt Foil 표면에 전착시켰으며, 전착용액은 0.01M HCl, 0.1M KCl, 5 mM $RuCl_3 3H_2O$의 농도로 제조하였고, 전극의 구성은 작업전극과 상대전극(2 x 2 cm^2의 Pt), 그리고 기준전극(3 M KCl, 0.196 vs. SCE, Metrohm)(Ag/AgCl)을 이용하였다. 전착 조건은 -0.1 내지 1.0 V의 전위 범위에서 500 mV/s의 주사 속도로 실시하였으며 50℃에서 400회 순환 전착시켜 RuO_2 전극을 제조하였다.

[0036] **<실시예 2> 본 발명의 전해질의 제조**

[0037] 제조된 RuO_2전극의 전해질에 따른 전기용량 성능(capacitance performance)을 평가하기 위하여 1M의 H_2SO_4에 PAMPS[폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산)] - 수중 15 중량%](20 중량%), PAA[폴리(아크릴산)](20 중량%), PAAK[폴리(아크릴산), 부분 칼륨염](10 중량%)를 각각의 비율로 혼합하여 전해질을 제조하였다.

[0038] **<실험예 1> 본 발명의 RuO_2 전극의 표면관찰**

[0039] RuO_2 전극을 제조한 후 전극 표면에 루데늄 산화물의 전착 정도를 관찰하기 위해 전극의 표면을 60℃에서 24시간 진공건조를 한 후 관찰하였다.

[0040] 도 1은 순환전압전류법(CV)으로 Pt 호일 표면에 전착된 RuO_2의 SEM 이미지이다. 전착된 RuO_2는 Pt 호일 표면에 균일하게 덮여있는 것을 관찰할 수 있었으며, CV법으로 전착된 RuO_2는 기존에 알려진 구(球) 형태의 RuO_2와는 달리 균일한 판 형태를 보여주었다. 또한 전극 표면 RuO_2의 양은 전착 사이클 횟수를 통해 조절될 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0041] **<실험예 2> RuO_2 전극의 전기화학적 특성 분석>**

[0042] 제조된 RuO_2 전극의 전기화학적 특성 분석을 위한 CV실험은 3-전극 전지의 조건에서 실시하였다. 작업전극은 RuO_2, 기준전극은 Ag/AgCl을, 상대전극으로는 2 x cm^2 의 Pt 를 사용하여 CV를 실행하였다. CV의 조건은 0 V 내지 1 V의 영역에서 측정하였으며, 주사속도는 20, 50, 100, 200, 300, 500, 1000 mV/s에서 각 주사속도에 따른 특성을 평가하였다. 임피던스(Impedance) 측정은 10 mV의 진폭으로 100 kHz 에서 10 mHz의 주파수 영역에서 시

험하였다. RuO_2의 제조와 전기 화학적 특성평가에는 Auto Lab(P/G-Stat 100)을 이용하였다.

[0043] 도 2는 제조된 RuO_2 전극을 20, 50, 100, 200, 300, 500, 1000 mV/s의 주사속도로 1M의 H_2SO_4에 PAMPS[폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산)], PAA[폴리(아크릴산)], PAAK[폴리(아크릴산), 부분 칼륨염]를 각각의 비율로 혼합한 수용액에서 측정한 사이클릭 볼타그램(cyclic voltammogram)이다: (a) 1M H_2SO_4, (b)PAMPS, (c) 1M H_2SO_4/PAMPS, (d) 1M H_2SO_4/PAA 및 (e) 1M H_2SO_4/PAAK. 도 2의 그래프에서는 전형적인 RuO_2의 볼타그램을 확인할 수 있다. 주사속도의 증가에 따른 RuO_2 전극의 볼타그램은 큰 변화가 없으며 0.5 V에서 0.7 V 사이의 전압범위에서 루테늄 산화물 고유의 피크를 나타낸다. 또한 제조된 RuO_2 전극의 비용량(specific capacitance)은 하기 수학식 1에 의거하여 도 2 의 CV곡선으로부터 계산하여 구할 수 있다.

[0044] [수학식 1]

$$C = \frac{q_a + q_c}{2m\Delta V}$$

[0045]

[0046] 상기 수학식 1에서, C, q_a, q_c, m, V는 각각 전극의 비용량, 산화 및 환원의 전하값, 박막의 무게, 포텐셜 범위를 나타낸다.

[0047] 도 3은 전해질에 따른 RuO_2의 순환전압전류 곡선을 도시한 것이고, 도4는 RuO_2 전극의 전해질에 따른 비용량을 수학식 1에 의거, 주사속도와 비교하여 나타난 그래프이다. 도 3 및 도4의 그래프에서 확인할 수 있듯이 순수 PAMPS 를 전해질로 사용하였을 때의 비용량 값은 나머지 1M H_2SO_4와 1M H_2SO_4에 혼합된 전해질로 사용하였을 때와 비교할 때 더 높은 비용량 값을 갖는다. 주사속도 20 mV/s에서 전해질에 따른 비용량의 크기는 다음과 같다. PAMPS >1M H_2SO_4/PAA >1M H_2SO_4/PAAK >1M H2SO4/PAMPS. 또한 그 비용량 값은 각각 642, 596, 521, 464, 418 F/g 이다. 반응식 1에서 제시된 루테늄 산화물의 반응 메카니즘에서 산화환원(redox) 반응은 수소이온의 확산에 의해서 이루어짐을 알 수 있는데 RuO_2 전극은 전해질로 PAMPS를 사용하였을 때가 1M H_2SO_4, 1M H_2SO_4에 혼합된 전해질을 사용하였을 때보다 전극에 더 많은 H^+ 이온을 공급받아 전기화학적으로 용량특성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0048] [반응식 1]

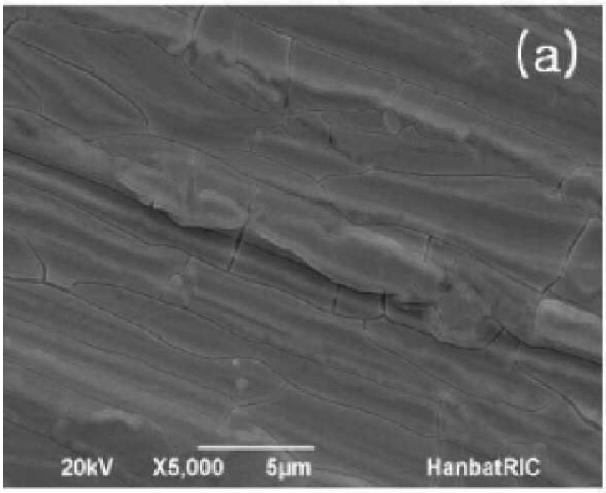
$$H_8RuO_2xH_2O \underset{\text{Discharge}}{\overset{\text{Charge}}{\rightleftharpoons}} H_{8-\alpha}RuO_2xH_2O + \alpha H^+ + \alpha e$$

[0049]

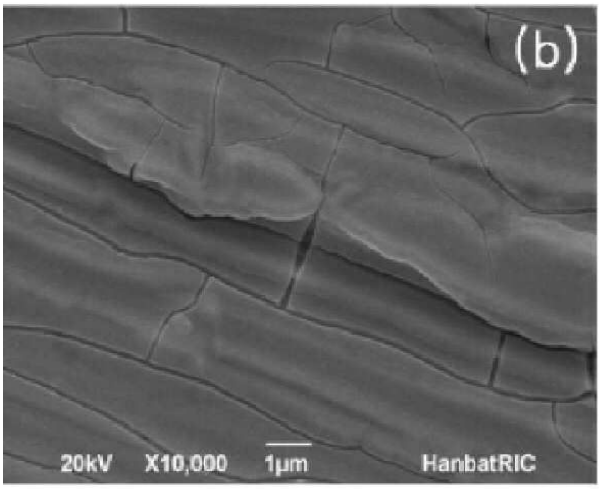
[0050] 도 5는 제조된 RuO_2 전극의 전해질에 따른 AC 임피던스(impedance) 곡선이다. 주파수는 100 kHz 내지 10 mHz 사이에서 측정되었으며, 도 5b에서는 매우 낮은 전해질용액 저항(Rs)을 나타내며, 전하 전달 저항(Rct) 또한 낮음을 보여준다. 이상적인 캐패시턴스 특성은 높은 각도의 위상각(phase angle)이 유지되는 경향에 대응되는데, 도 5a에서 위상각이 90℃에 가깝게 뛰어오르는 것을 볼 때 이상적인 캐패시턴스 거동을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 각각의 곡선들은 크게 구분되는 결과를 보이진 않았으나 도 5a를 살펴보면 모든 곡선이 10 Hz 내지 100 Hz의 주파수 영역에서 높은 위상각이 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이는 전극물질이 이온응답속도에 기인하는 결과로 볼 수 있다.

도면

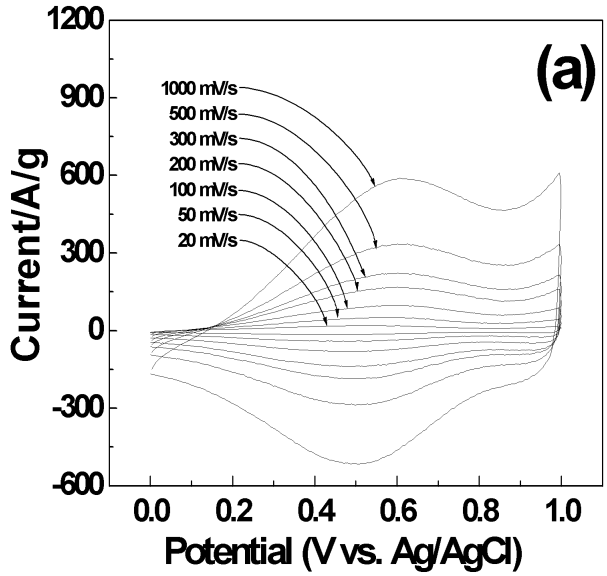
도면1a



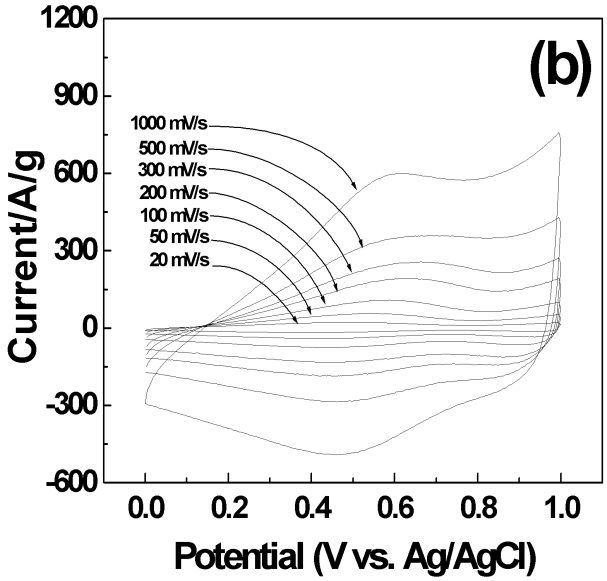
도면1b



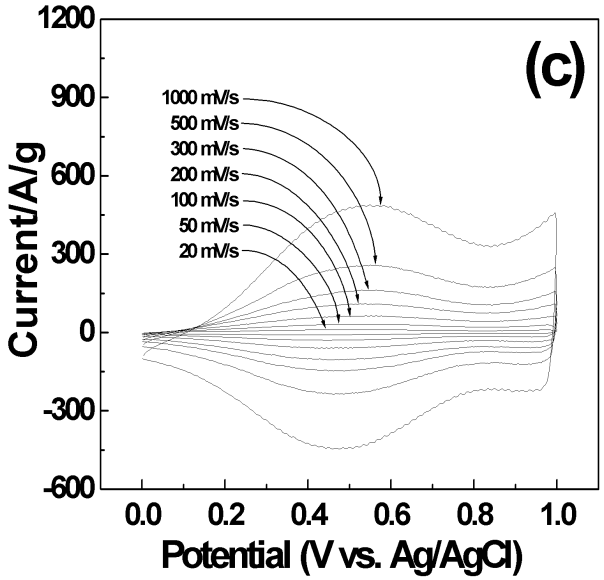
도면2a


(a)
1000 mV/s
500 mV/s
300 mV/s
200 mV/s
100 mV/s
50 mV/s
20 mV/s
Current/A/g
1200
900
600
300
0
-300
-600
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Potential (V vs. Ag/AgCl)

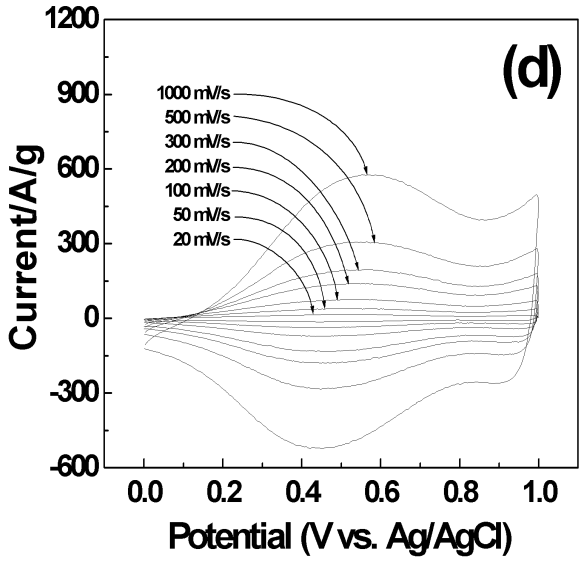
도면2b


(b)
1000 mV/s
500 mV/s
300 mV/s
200 mV/s
100 mV/s
50 mV/s
20 mV/s
Current/A/g
1200
900
600
300
0
-300
-600
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Potential (V vs. Ag/AgCl)

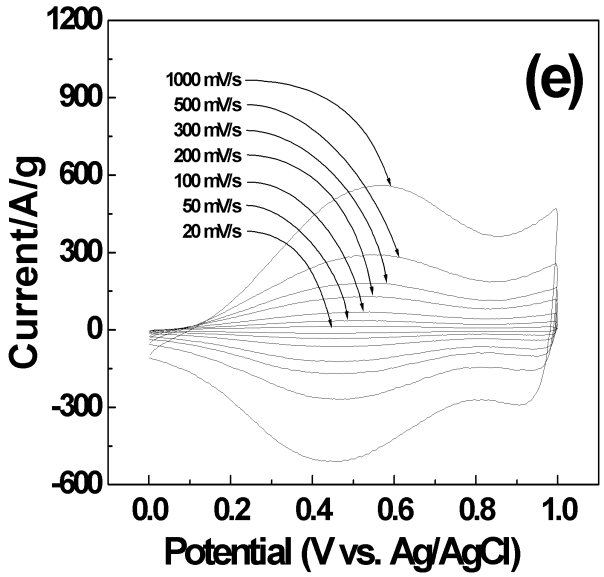
도면2c


(c)
1000 mV/s
500 mV/s
300 mV/s
200 mV/s
100 mV/s
50 mV/s
20 mV/s
Current/A/g
1200
900
600
300
0
-300
-600
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Potential (V vs. Ag/AgCl)

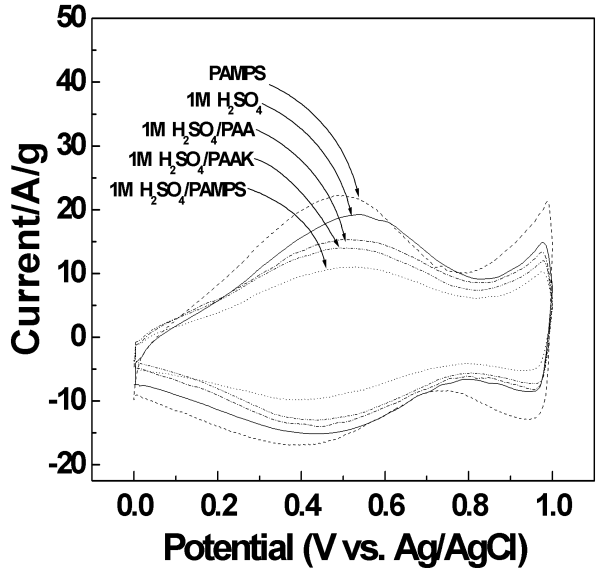
도면2d


(d)
1000 mV/s
500 mV/s
300 mV/s
200 mV/s
100 mV/s
50 mV/s
20 mV/s
Current/A/g
1200
900
600
300
0
-300
-600
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Potential (V vs. Ag/AgCl)

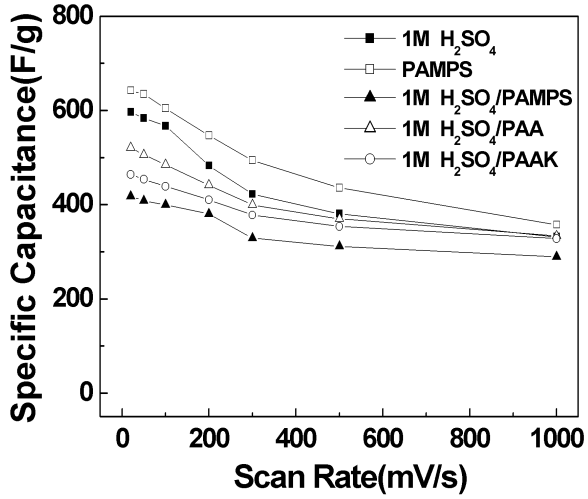
도면2e


(e)
1000 mV/s
500 mV/s
300 mV/s
200 mV/s
100 mV/s
50 mV/s
20 mV/s
Current/A/g
Potential (V vs. Ag/AgCl)

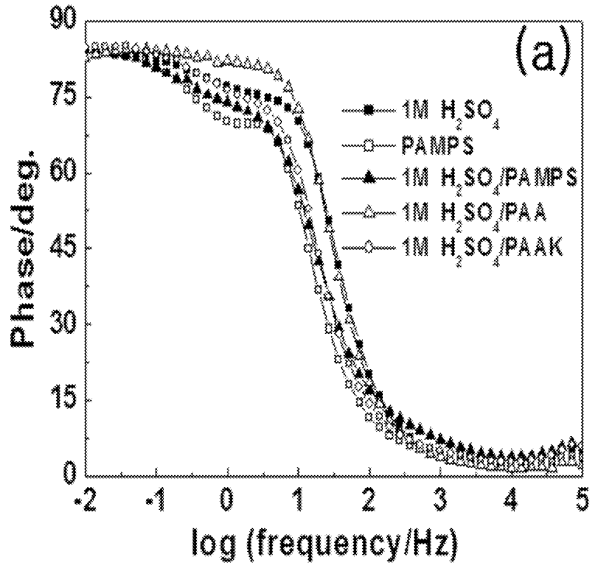
도면3


PAMPS
1M H2SO4
1M H2SO4/PAA
1M H2SO4/PAAK
1M H2SO4/PAMPS
Current/A/g
Potential (V vs. Ag/AgCl)

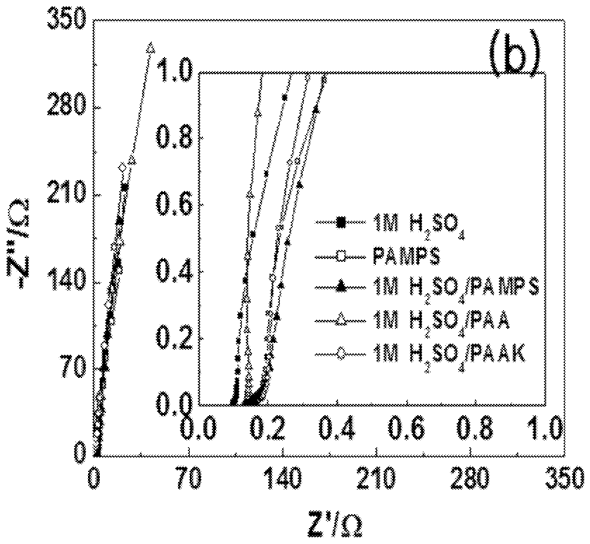
도면4


Specific Capacitance(F/g)
Scan Rate(mV/s)
1M H2SO4
PAMPS
1M H2SO4/PAMPS
1M H2SO4/PAA
1M H2SO4/PAAK
0
200
400
600
800
1000

도면5a


(a)
Phase/deg.
log (frequency/Hz)
1M H2SO4
PAMPS
1M H2SO4/PAMPS
1M H2SO4/PAA
1M H2SO4/PAAK
0
15
30
45
60
75
90
-2
-1
0
1
2
3
4
5

도면5b


(b)
-Z''/Ω
Z'/Ω
1M H2SO4
PAMPS
1M H2SO4/PAMPS
1M H2SO4/PAA
1M H2SO4/PAAK