

## 비정질 루테늄 산화물을 사용한 수계 Supercapacitor의 전기화학적 특성

최상진 · 도칠훈<sup>†</sup> · 문성인 · 윤문수 · 육경창\* · 김상길\*\*

한국전기연구원, \*(주)기노리텍, \*\*성남전자공업(주)

(2001년 10월 31일 접수 : 2001년 12월 30일 채택)

## Electrochemical Characteristics of Supercapacitor Based on Amorphous Ruthenium Oxide in Aqueous Acidic Medium

Sang-Jin Choi, Chil-Hoon Doh<sup>†</sup>, Seong-In Moon, Mun-Su Yun, Gyeong-Chang Yug\* and Sang-Gil Kim\*\*

Korea Electrotechnology Research Institute,

\*Kinori Technology Co., Ltd. \*\*Sungnam Electronic Co., Ltd.

(Received October 31, 2001 : Accepted December 30, 2001)

### 초 록

비정질 루테늄 산화물을 사용한 수퍼카페시터를 개발하였다. 삼염화루테늄 수화물( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )로부터 제조한 비정질의 이산화루테늄 수화물( $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )을 사용하여 수퍼카페시터 전극을 제조하였다. 접전체로는 탄탈륨 및 STS 304 박막에 비해 보다 넓은 전위 창을 가지는 탄탈륨 박막을 사용하였다. 제조한 전극과 4.8 M 황산 전해액을 사용하여 수퍼카페시터를 제조하였다. 전극의 비정전용량은 순환전위전류분석에서 미분 최대 값으로 산화 및 환원 과정 각각 710 및 645 F/g- $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 었으며, 평균값은 521 F/g- $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 으로 나타났다. 수퍼카페시터를 포화카로멜기준전극에 대하여 0.5 V로 protonation level을 조정하고, 충방전 시험한 바, 151 F/g- $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 의 비정전용량을 나타내었다.

**Abstract :** A supercapacitor was developed using an amorphous ruthenium oxide material. The electrode of supercapacitor was prepared using an amorphous ruthenium oxide, which was synthesized from ruthenium trichloride hydrate( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Thin film of tantalum was used as a current collector because it had wider potential window characteristics than titanium and STS 304 materials. A supercapacitor was assembled with ruthenium oxide as an electrode active material and 4.8 M sulfuric acid solution as an electrolyte. The specific capacitance of the electrode was tested by a cyclic voltammetry using a half cell. The maximum differential specific capacitances during the oxidative and the reductive scans were 710 and 645 F/g- $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , respectively. The average specific capacitance was 521 F/g- $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . The assembled supercapacitor was protonated to the potential level of 0.5 V vs. SCE. Supercapacitor, which was adjusted to the appropriate protonation level, had the specific capacitance of 151 F/g- $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  based on the concept of full cell.

**Keywords :** supercapacitor, amorphous ruthenium oxide, sulfuric acid, vapor growth carbon fiber, super p black, tantalum

### 1. 서 론

디지털 기술이 발전하면서 휴대폰, 노트북PC, 캠코더, PDA 등 정보통신기기의 수요가 급증하고 있으며, 이들 기기의 반복적인 고출력 부하는 전자무게 및 size 증가와 전자수명단축의 원인이 되므로 고출력밀도 특성을 갖는 새로운 개념의 휴대기 기용 전원장치의 개발이 필요하다<sup>1)</sup>. 고출력밀도의 supercapacitor 와 고에너지밀도의 2차전지를 hybrid시켜, 연속적인 에너지공급은 2차전지가 담당하고, 반복적인 피크출력은 supercapacitor가 담당하여 2차전지의 크기감소와 수명연장의 효과를 나타낼 수

\* 본 논문은 2001년도 추계총회 및 학술발표회에서 포스터 43번 (91쪽)으로 발표한 결과를 논문으로 정리한 것입니다.

<sup>†</sup>E-mail: chdoh@keri.re.kr

있다. 본 hybrid 에너지원을 위한 hybrid 전원장치용 고출력특성의 supercapacitor 기술개발이 필요하다<sup>1)</sup>.

Supercapacitor는 전극재료에 따라 활성탄소계, 전도성고분자계 및 금속산화물계로 분류 할 수 있다. 활성탄소계 supercapacitor는 저전류형의 memory backup용으로 상품화 되었으며, 최근 에너지밀도와 출력밀도 특성의 향상으로 2차전지의 용도에 대한 적용을 시도하고 있다<sup>1)</sup>. 전도성고분자계는 전도성 고분자 자체의 열화문제로 인하여 기초 연구 수준이며<sup>2)</sup>, 금속산화물계 supercapacitor는 고출력특성으로 인하여 군사용으로 개발이 시작되었으며<sup>3)</sup> 저가 및 고용량 전극재료 개발에 대한 연구가 진행되고 있다.

Supercapacitor는 에너지 저장 기구에 따라서 전기화학 이중 층 캐페시터(EDLC)와 가상 캐페던스(pseudo-capacitance)로 분류할 수 있으며, 총괄하여 전기화학 캐페시터(EC, Electro-

chemical capacitor)라고도 한다<sup>4)</sup>. 전기화학 이중층 캐퍼시터<sup>5,6)</sup>는 전극에서 전자적인 전하의 물리적인 분리와 그 표면에서 흡수된 전해질을 이용하며, 양성자의 이동에 의한 faradaic 반응을 이용하는 가상 캐퍼던스<sup>7)</sup> 보다 낮은 비정전용량을 갖는다. 금속산화물계 supercapacitor는 전극재료로서 망간산화물<sup>8)</sup>, 코발트 산화물<sup>9)</sup> 등이 연구되고 있다. 비정질 루테늄산화물을 전극 재료로 이용할 경우 비정전 용량이 760 F/g으로 다른 전극재료를 이용한 supercapacitor에 비해 월등히 높은 비정전용량을 갖는다<sup>10,11)</sup>.

본 연구에서는 비정질 루테늄산화물을 전극재료로 사용한 수계 supercapacitor 개발을 위하여 비정질 루테늄 산화물을 제조하고, 이를 이용한 supercapacitor 제조하였으며, 전극재료, 전극 제조 조건, 집전체 및 전해액에 따른 전기화학적 특성인 비정전 용량과 도전재료에 따른 비저항 특성에 대한 결과이다.

## 2. 실험 방법

$\text{RuO}_2$ (ruthenium oxide ;  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 분말 재료는  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 로부터, Fig. 1에 나타낸 절차에 따라 sol-gel법으로 합성하였다.  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  재료를 중류수에 용해하여 0.1 M 농도의  $\text{RuCl}_3$  용액을 제조하였으며, 제조한  $\text{RuCl}_3$  용액을 교반하면서 0.3 M 농도 수산화나트륨 용액을 천천히 적가하여  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 를 합성하였다. 용액의 pH가 7이 되면 적가를 멈추고, 기공 크기 2.5  $\mu\text{m}$ 의 여과지(filter paper)로 여과하여 흑색 분말을 얻었다. 제조한 흑색 분말을 중류수에 분산하여 30분간 magnetic stirrer로 교반시키고 여과하는 세정과정을 수회 반복한다. 이 과정에서 재료 중의 염소이온을 제거한다. 김입하에서 1시간 동안 건조한 분말을 Table 1의 조건으로 열처리하였다. 열처리는 건조기(JEIO TECH, FO-600M, (주)제이오텍社)를 사용하였으며, 본 연구에서의 온도 측정은 시료와 함께 위치한 수은온도계를 사용하였다. 열처리에 따른 중량비율의 변화를 확인하기 위하여 TGA 분석을 행하였다.

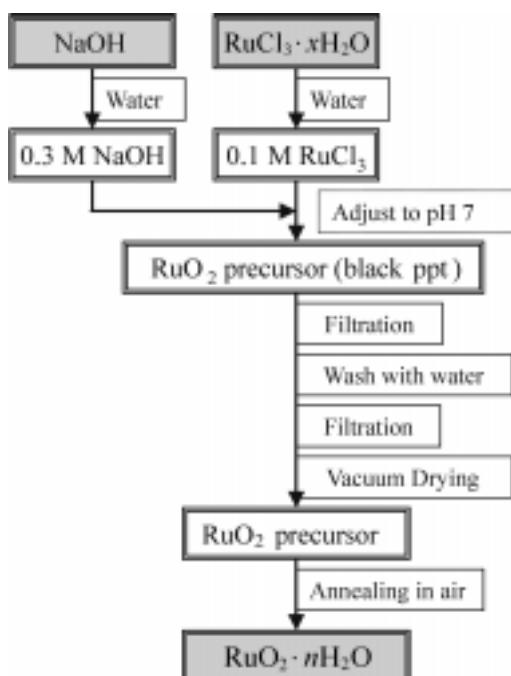


Fig. 1. Reaction scheme for synthesis of  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Table 1. Annealing Temperature Condition of  $\text{RuO}_2$  Preparation

Sample number	c_ruо2_a	c_ruо2_b	c_ruо2_c	c_ruо2_d
Sample	RuO <sub>2</sub> precursor			
Annealing temp.(°C)	120	130	140	150
Annealing time (hrs)			17	
Analysis			XRD	

전극재료의 열처리 온도에 따른 특성변화를 관찰하기 위하여 Table 1의 조건으로 열처리한 전극재료를 XRD로 분석하였다. XRD 분석은 Cuk $\alpha$ 선(40 kV, 30 mA)을 이용하였고,  $2\theta$ 는 20~90°, 주사속도는 0.05 °/sec의 조건이었다.

루테늄 산화물 전극은 위와 같이 제조한 루테늄 산화물 재료를 PVDF(polyvinylidene fluoride)의 결합제, VGCF(vapor growth carbon fiber ; Showa Denko, graphitized,  $d_{002} = 3.39 \text{ \AA}$ ,  $L_c = 400 \text{ \AA}$ , 비표면적 = 13  $\text{m}^2/\text{g}$ , 직경 = 0.15  $\mu\text{m}$ , 길이 = 10~20  $\mu\text{m}$ ) 및 SPB(super p black ; MMM Carbon, Belgium) 도전재료를 사용하여 제조하였다. 전극 제조 과정은 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 용매에 PVDF를 용해시키고, PVDF 용액에 SPB을 넣고, 30분간 초음파분쇄기로 분산하고, VGCF 및 루테늄 산화물( $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )을 넣고, zirconia ball을 이용하여 분산한다. 재료의 혼합비인  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} : \text{SPB} : \text{VGCF} : \text{PVDF}$ 는 84 : 3 : 3 : 10의 중량비를 기준으로 하였다. 도전재료의 종류에 따른 supercapacitor의 저항변화를 관찰하기 위하여 비교 조성 전극을  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} : \text{SPB} : \text{VGCF} : \text{PVDF}$ 는 84 : 6 : 0 : 10 및 84 : 0 : 6 : 10의 중량비로 제조하였다. 혼합 후 진공상태에서 슬러리에 있는 용존 기포를 탈포하였다. 두께 25  $\mu\text{m}$ 의 탄탈늄 (Ta) 집전체에 320  $\mu\text{m}$ 의 slit 두께로 도포하고, 100°C에서 2시간 동안 건조하여 전극을 제작하였다. 전극을 2 × 2  $\text{cm}^2$ 로 제단하고, 110°C에서 가열·압착하여 루테늄 산화물을 전극을 제조하였다.

전극재료의 열처리 온도에 따른 전극의 비정전용량은 3전극의 반전지를 이용하여 순환전위전류시험법(CV ; cyclic voltammetry, EG&G PAR M273A potentiostat/galvanostat and M270 s/w)으로 분석하였다. 3전극 반전지 구성은 4.8 M 황산 전해액에서 백금 상대전극( $3 \times 3 \text{ cm}^2$ ) 및 SCE 기준전극을 사용하였다. 순환전위전류시험의 주사속도는 2 mV/sec이고, 전위 범위는 기본적으로 0~1 V vs. SCE 였다.

황산 전해액의 농도에 따른 특성은 상기의 3전극 반전지에 0.1, 0.5, 2, 4.8 및 9 M 황산 전해액을 사용하여 130°C에서 열처리하여 제조한 전극의 3전극 반전지로 순환전위전류시험으로 분석하였다.

Supercapacitor는 2 × 2  $\text{cm}^2$ 의 단위셀로 제조하였으며, 조립은 2개의 전극, Celgard 3501 격리막 및 4.8 M 황산 전해액을 사용하여 조립하였다. 조립한 supercapacitor를 전기화학적으로 protonation하여 supercapacitor를 제조하였다. 전기화학적 protonation은 SCE 기준전극에 대하여 정전류 방전(백금 상대전극)으로 행하였으며, 조립 직후 상태인 개회로전위(open circuit voltage) 0.82 V에서 0.5 V로 protonation하였다. Protonation한 supercapacitor를 전위구간 0~1 V에 대하여 전류밀도 1, 2, 3, 4, 5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  조건으로 정전류 충방전 시험하여 비정전용량 및 DC impedance를 측정하였고, AC impedance는 100 kHz~2.5 mHz까지의 주파수 범위에서 행하였다.

본 연구에서 전극재료 및 전극의 표면관찰을 위하여 SEM (scanning electron microscope, S-2700, Hitachi社) 분석을 행하였으며, 전극재료, 도전재료와 슬러리의 입도분석은 입도분석기 (zetamaster particle electrophoresis analyser, Malvern

Instruments Ltd.)을 사용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 비정질 루테늄 산화물의 제조

$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 로부터 제조한  $\text{RuO}_2$  precursor를 열처리하여  $\text{RuO}_2$ (ruthenium oxide ;  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 분말로 제조 시 열처리 온도에 따라서 결정질과 비정질이 된다. 열처리에 따른 중량비율의 변화를 확인하기 위하여 Fig. 2와 같이 TGA 분석을 행하였으며, 100°C에서 10%의 중량감소가 일어났으며, 200°C까지 15%의 중량이 감소하였다. 이후 500°C까지의 실험에서 점진적으로 중량감소가 나타나 약 17%의 중량감소가 나타났다. 이러한 중량감소 경향과 Zheng 및 Jow의 연구<sup>10</sup>를 참조하여 Table 1의 조건으로 열처리하여  $\text{RuO}_2$  재료를 제조하였다. 제조한 비정질 루테늄 산화물을 XRD 분석하고, 결과를 Fig. 3에 나타내었다.  $\text{RuO}_2$  재료의 열처리에 대한 Zheng 및 Jow의 보고<sup>10</sup>에서는 150°C 이하에서 비정질을 나타내며, 175°C 이상에서는 결정성을 나타낸다고 보고하고 있으나, 본 연구에서의 결과는 140°C 이상 온도에서 열처리한 재료의 XRD는 결정성 루테늄 산화물이 존재함을 나타내고 있다. 130°C 이하의 열처리 온도에서 비정질 루테늄 산화물이 형성됨을 확인하였다.

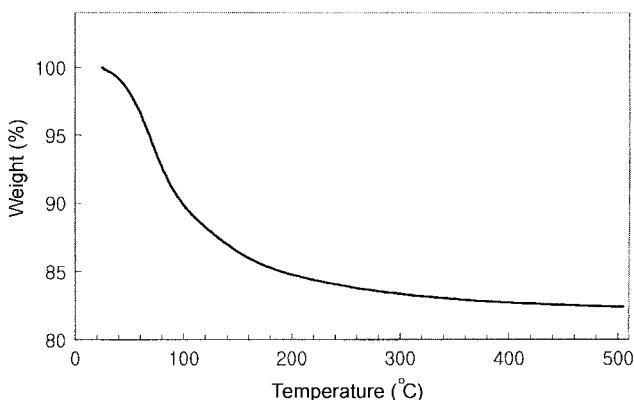


Fig. 2. Thermal gravimetric analysis pattern of  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  precursor.

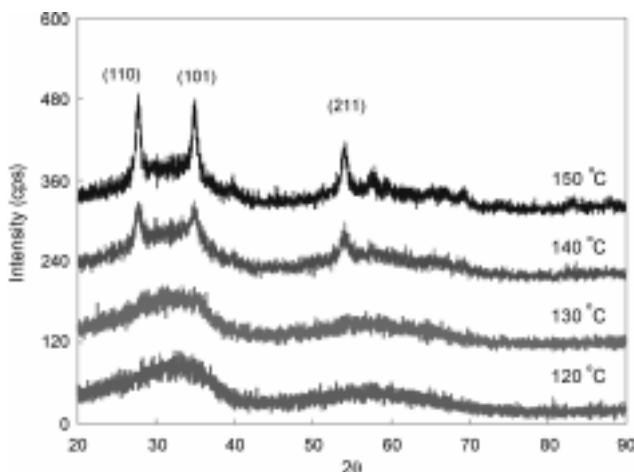


Fig. 3. X-ray diffractions of  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  prepared at different annealing temperatures.

#### 3.2. 집전체의 선정

비정질 루테늄 산화물을 사용하는 supercapacitor는 수계 전해액에서 proton에 의해 pseudo-capacitance를 나타내어 높은 비정전 용량을 나타내므로, 산성으로서 equivalent conductivity가 높은 황산 수용액 ( $429.7 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{eq.}$ )이 유리하다<sup>12)</sup>. 집전체 선정을 위한 실험을 4.8 M 황산 전해액을 사용하였다.

집전체는 전극에서 생성/소비하는 전자를 모아서 외부 회로로 전달해 주는 기능을 한다. 따라서 집전체는 사용 전위 범위에서 화학 및 전기화학 반응이 없어야 하며, 전기전도성이 우수하고, 저밀도의 재료가 바람직하다. 본 연구에서는 STS 304, titanium(Ti) 및 tantalum(Ta) 박막에 대하여 순환전위전류법으로 전기화학적 안정성을 조사하였으며, 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 3전극 전지의 구성은 SCE 기준전극과 Pt 박막의 상대전극을 사용하였다. STS 304, Ti 및 Ta foil 모두 황산전해액에서 사용이 가능한 것으로 확인하였다. STS 304는 SCE에 대하여 0.9 V 범위까지 사용 가능하다. Ti은 첫 번째 cycle에서 집전체 표면에 부동태를 형성하는 것으로 분석되며, Ta 박막은 SCE에 대하여 -0.2~1.4 V 범위에서 전해액 용매인 물의 전기화학적 분해가 없이 안정하였다.

#### 3.3. 전극재료의 열처리 온도에 따른 전극의 비정전용량

Fig. 5 및 6은  $\text{RuO}_2$  precursor로부터 Table 1과 같이 제조

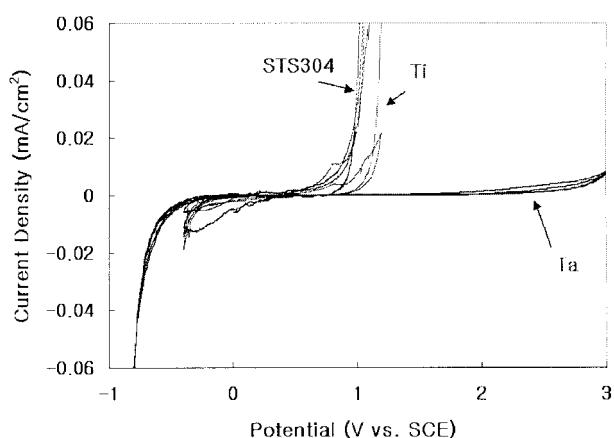


Fig. 4. Cyclic voltammograms of STS 304, Ti and Ta. scan rate : 10 mV/sec.

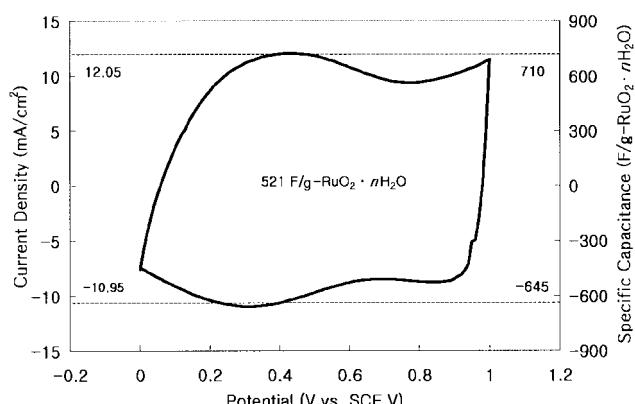


Fig. 5. Specific capacitance of  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  electrode. potential range : 0~1 V vs. SCE. scan rate : 2 mV/sec.

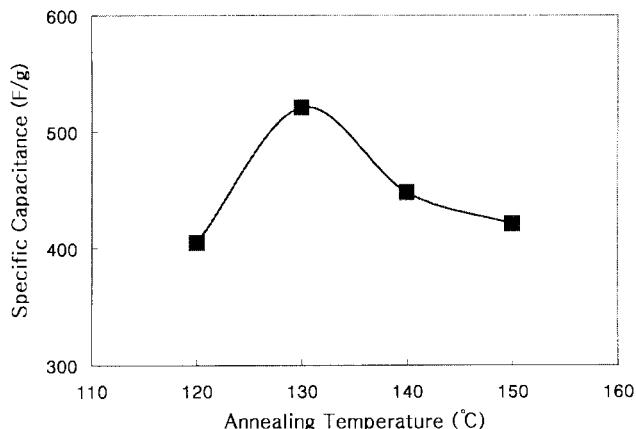


Fig. 6. Specific capacitance of  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  electrode as a function of annealing temperature. scan rate : 2 mV/sec, potential range : 0~1 V vs. SCE.

한 루테늄 산화물을 전극재료로 하여 만든 4종류 전극을 순환 전위전류법으로 시험한 결과이다. 전극의 재료 혼합비 ( $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  : SPB : VGCF : PVDF)는 84 : 3 : 3 : 10(wt%)이다. 주사속도는 2 mV/sec로서 산화 및 환원과정에서 최대 미분 capacitance는 각각 710 및 645 F/g- $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 이었으며, 521 F/g- $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 의 평균값을 나타내었다.

CV에서 용량은 M270 s/w를 이용하여  $Q(\int (i \cdot dt))$ 를 얻고, 이를 식 1과 같이 측정 전위범위( $\Delta V$ ) 및 전극재료 중량(g)으로부터 specific capacitance(F/g)을 구하였다.

$$\text{specific capacitance} = \frac{\int (i \cdot dt)}{\Delta V \cdot g} (\text{F/g}) \quad (1)$$

Fig. 6에 비정전용량 결과를 종합하였으며, 열처리온도 120, 130, 140, 150°C에 따라서 각각 405, 521, 448, 421 F/g- $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 이었다. 130°C에서 열처리한 전극재료에서 가장 높은 결과를 나타내었다. Fig. 3과 6을 비교하면, 열처리 온도 120°C 및 130°C의 비정질 루테늄 산화물 전극재료가 열처리 온도 140°C 및 150°C의 결정질 루테늄 산화물 전극재료보다 비정전용량이 높았다.

#### 3.4. 황산 전해액의 농도에 따른 전극의 비정전용량 특성 변화

Fig. 7은 Table 1 중  $\text{RuO}_2$ -130 전극재료로 이용하여  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  : SPB : VGCF : PVDF의 중량비율을 84 : 3 : 3 : 10로 제조한 전극을 이용하여 황산 전해액의 농도에 따른 비정전용량의 변화를 순환전위전류법을 이용하여 분석한 결과를 나타낸 것이다. 황산 전해액의 농도 4.8 M에서 가장 높은 비정전용량을 나타내었다.

#### 3.5. 도전재료에 따른 Supercapacitor의 저항변화

도전재료에 따른 supercapacitor의 저항변화를 관찰하기 위하여  $\text{RuO}_2$ -130 전극재료를 이용하여 혼합비  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  : SPB : VGCF : PVDF는 84 : 3 : 3 : 10, 84 : 6 : 0 : 10 및 84 : 0 : 6 : 10(wt%)의 3가지 다른 비교조성의 전극을 제조하였다. 제조한 3종 전극의 SEM 사진을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8a, 8b, 8c 각각  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  : SPB : VGCF : PVDF = 84 : 3 : 3 : 10, 84 : 6 : 0 : 10, 84 : 0 : 6 : 10로 하여 제조된 전극의 표면 SEM 사진이

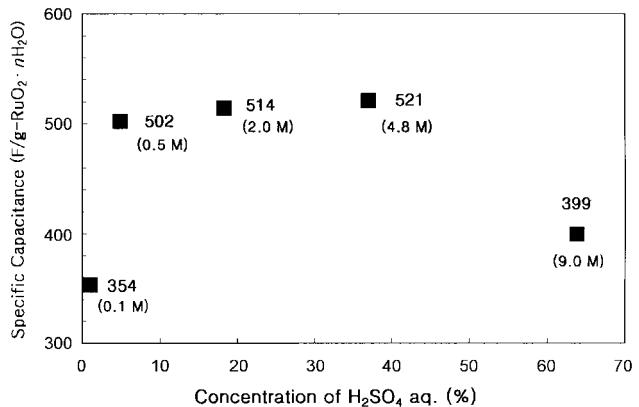


Fig. 7. Specific capacitance of  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  electrode by the variation of the concentration of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  electrolyte.

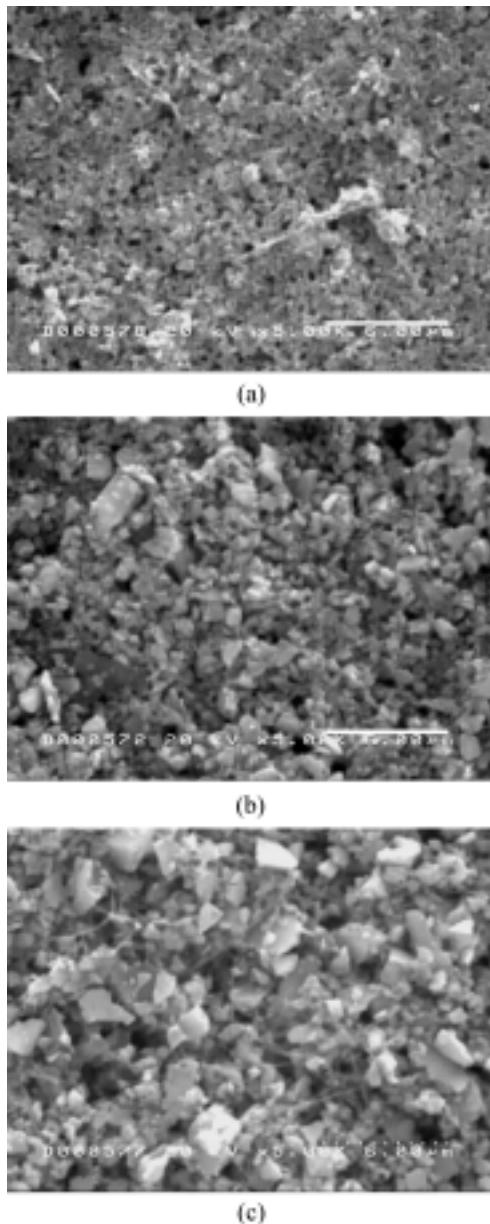


Fig. 8. SEM images of  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  electrode.

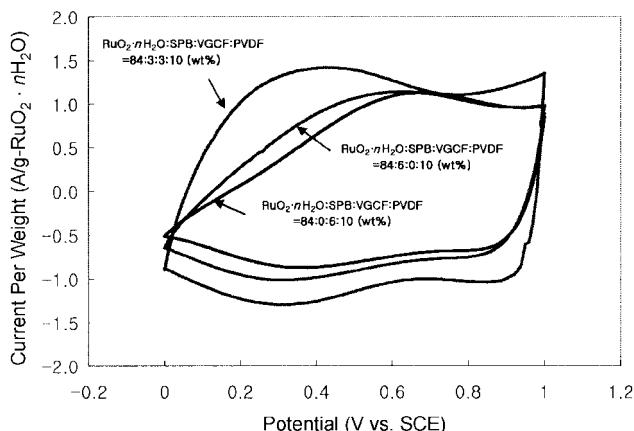


Fig. 9. Cyclic voltammograms of  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  electrode. scan rate : 2 mV/sec.

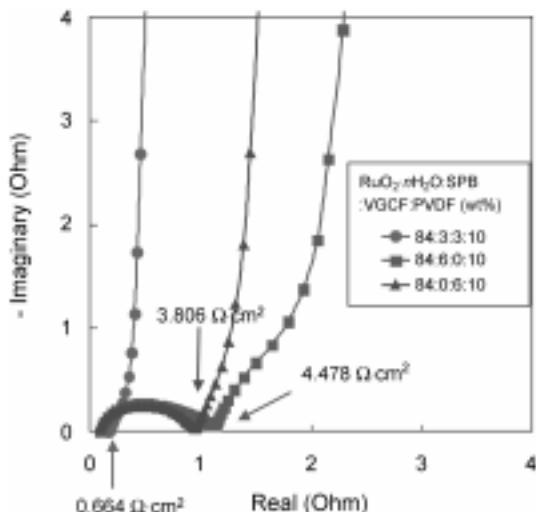


Fig. 11. The AC impedance plot of  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  supercapacitor.

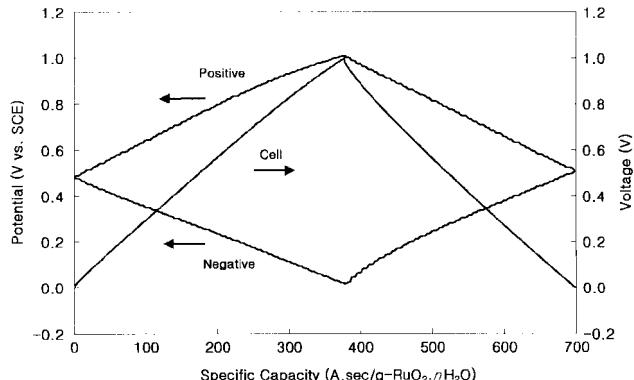


Fig. 10. The 1st charge & discharge profile of  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  supercapacitor.

다. Fig. 8a의 경우 fiber의 VGCF에 다른 물질이 불어 있는 것을 관찰할 수 있다. 3종 전극의 순환전위전류곡선은 Fig. 9와 같으며, 각각의 비정전용량은 521, 410, 394 F/g- $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 이었다.

각각의 혼합비로 만들어진 전극으로 supercapacitor를 제조하고 protonation 후 supercapacitor의 비정전용량 및 ESR(equivalent series resistance)을 측정하였다. 정전류 충방전 시험에 의한 supercapacitor의 비정전용량은 전류밀도 1 mA/cm<sup>2</sup>에서 혼합비에 따라 각각 151, 136, 126 F/g- $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 이었으며, DC impedance는 방전초기 12 msec에서 혼합비에 따라 각각 1.24, 4.54, 4.95  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 를 얻었다. Fig. 10은 혼합비  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  : SPB : VGCF : PVDF = 84 : 3 : 3 : 10(wt%)에 의해 제조된 super-capacitor의 1 mA/cm<sup>2</sup>에서 첫 번째 충방전 cycle을 보이며, 첫 번째 충방전 cycle에서 충방전 효율은 84%였다. Fig. 11은 AC impedance에 의한 ESR를 나타내었으며, 1 kHz에서의 AC impedance는 앞에서 나타낸 혼합비에 따라 각각 0.66, 3.02, 2.73  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 이었다. Fig. 11에서 도전재료 SPB와 VGCF가 혼재된 경우 전극저항부분이 관찰되지 않았고, real part impedance가 0.66  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 이었다.

도전재료를 SPB만 사용한 경우 supercapacitor의 real part impedance는 4.48  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 이었고, 도전재료를 VGCF만 사용한 경우 supercapacitor의 real part impedance는 3.81  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 이었

다. 따라서 도전재료로서 SPB와 VGCF가 혼재된 전극의 supercapacitor가 비정전용량 및 ESR 특성이 우수함을 알 수 있었다.

이는 Fig. 8a에 보이는 것과 같이 VGCF와 SPB가 혼재함으로서 전자전도경로가 보다 원활히 형성되어 있어 비정전용량 및 ESR 특성이 개선된 결과이다.

#### 4. 결 론

1. 염화루테늄( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )으로부터 수산화나트륨(NaOH(aq))를 사용하여 합성, 세정, 열처리하여 콜-겔(sol-gel)법으로 비정질 루테늄 산화물( $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )을 제조하였다.

2. Ta은 SCE에 대하여 -0.2~1.4 V 범위에서 황산전해액의 전기화학적 분해가 없어 안정한 집전체임을 확인하였다.

3.  $\text{RuO}_2$  precursor로부터 130°C에서 열처리하여 비정질 루테늄 산화물( $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )을 제조하였으며, 비정전용량은 주사속도 2 mV/sec 및 전위범위 0~1 V vs. SCE에 대하여 521 F/g- $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 을 나타내었다.

4. 루테늄 산화물( $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )을 전극재료로 이용한 supercapacitor에서 황산 전해액의 농도는 4.8 M에서 가장 높은 비정전용량을 나타내었다.

5. 비정질 루테늄 산화물을 전극재료로 이용한 전극 및 supercapacitor에서 도전재료로서 SPB와 VGCF가 혼재된 경우가 SPB와 VGCF가 각각 단독으로 사용된 경우에 비해 비정전용량 및 ESR 특성이 우수하였다.

6.  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , SPB, VGCF 및 PVDF 전극의 조성비 84 : 3 : 3 : 10 중량비로 제조한 전극의 경우 주사속도 2 mV/sec 및 전위범위 0~1 V vs. SCE에서 비정전용량이 521 F/g- $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 이고, 이 전극으로 제조한 supercapacitor의 비정전용량은 전류밀도 1 mA/cm<sup>2</sup>에서 151 F/g- $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -full cell이었다.

7. 조성비  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , SPB, VGCF 및 PVDF의 전극조성비를 84 : 3 : 3 : 10 중량비로 제조된 supercapacitor의 DC impedance는 방전초기 12 msec에서 1.24  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 였으며, 1 kHz에서의 AC impedance는 0.66  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 이었으며, 전극저항부분은 나타나지 않았다.

**참고문헌**

1. Y. U. Jeong and A. Manthiram, *J. Electrochemical Soc.*, **148**(3), A189 (2001).
2. Chang Soo Jin, Seong In Moon, *J. The Institute of Electronics Engineers of Korea*, **27**, 8, (2000).
3. Andy Burke, The fifth international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices, Florida, 5, (1995).
4. Chuan Lin, James A. Ritter, and Branko N. Popov, *J. Electrochemical Soc.*, **146**, 3155 (1999).
5. S. Arai, M. Inagawa, M. Ogawa, Y. Inoue, T. Saito, Y. Kibi, *J. NEC Technical*, **52**, 63 (1999).
6. W. J. Lorenz, *Electrochemical Society Proceeding*, **97-17**, 167 (1997).
7. B. E. Conway, "Electrochemical Supercapacitors", 264, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999).
8. 10-1999-0039899 Korea patent.
9. Soo-Gil Park, Proceedings of The 3rd Supercapacitor Workshop, KIER, korea, 59, (2000).
10. J. P. Zheng and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L6, (1995).
11. T. R. Jow and J. P. Zheng, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 49, (1998).
12. E. A. M. F. Dahmen, "Electroanalysis", 7, 16, Elsevier, Oxford (1986).