

Supercapacitor용 V₂O₅-AC Composite의 충전 특성

Charge/discharge Properties of V₂O₅-AC Composite for Supercapacitor

김명산^o, 김종욱, 구할본
Myung-San Kim, Jong-Uk Kim, Hal-Bon Gu

전남대학교 전기공학과
Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ

Abstract

The purpose of this study is to research and develop V₂O₅-AC(activated carbon) composite electrode for supercapacitor. Supercapacitor cell of V₂O₅-AC composite electrode with 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ polymer electrolyte bring out good capacitor performance below 3V. The discharge capacitance of V₂O₅-AC(30:70) composite with 70wt.% AC in 1st and 200th cycles was 9.6 and 8.2 F/g at current density of 1mA/cm². The capacitance of V₂O₅-AC composite with 70wt.% AC capacitor was larger than that of others. The coulombic efficiency of supercapacitor at discharge process of 1 and 200 cycles were 96 and 100%, respectively. V₂O₅-AC composite supercapacitor with 70wt.% AC content showed good capacitance and stability with cycling.

1. 서론

최근 들어 video camera, cellular phone, microelec-
tronic 등의 발달로 portable 전자기기의 소형화, 경
량화 및 고성능화의 추세에 의해 이들 기기의 전원
은 캐패시터 및 2차전지와 같은 고에너지 밀도의
전원이 요구되고 있으며, 특히 전자기기는 캐패시터
와 같은 짧은 충전시간을 갖는 고에너지 밀도의 집
적 에너지 저장 시스템이 요구되고 있다¹⁻²⁾. 전해질
과 고 다공성 전극의 계면에서 발생하는 전기 이중
층의 전하 흡탈착 반응과 산화환원 반응을 이용한
supercapacitor는 이러한 요구에 부응할 수 있는 에
너지 저장 시스템이다³⁻⁴⁾. Supercapacitor는 2차 전지
에 비해 신뢰성, 내구년한 면에서 뛰어난 특성을 가
지며 충전 시간이 짧다는 장점을 가지고 있어, 차세
대 첨단제품인 smart card용 전원으로 사용할 수 있
을 뿐만 아니라, 대용량화에 의해 전기자동차용 전
원 및 부하평준화용 전원에 대한 응용이 가능하다.
전기자동차에 대한 전기화학 캐패시터의 응용이
1990년부터 Idaho National Engineering
Laboratory(INEL)에 의해 수행되고 있다.

전기화학 캐패시터의 초기연구는 전해질로써 용
매를 사용한 수용액계 및 유기 용매계 등의 전해질
을 사용하고 있다. 수용액계는 높은 이온전도도 및
등가저항이 적다는 장점을 가지고 있다. 그러나, 수
용액계 캐패시터의 작동전압은 1.0V이하로 낮으며
저장되는 에너지량도 한계가 있다는 단점이 있다.
이러한 단점을 보완하기 위하여 유기 전해액을 갖
는 고분자 전해질을 사용하는 박막 supercapacitor는
높은 cell 전압 및 고에너지밀도로 큰 에너지를 저
장할 수 있다⁵⁻⁶⁾.

본 연구에서는 고에너지 밀도를 갖는 super-
capacitor를 개발하기 위하여 전극물질로 V₂O₅와 활
성카본(AC)의 혼합비를 달리하여 제조한 V₂O₅-AC
composite 전극 및 고분자 전해질을 사용한
supercapacitor cell를 구성하여, 전기화학적 특성,
충방전 특성, 출력밀도 및 cycle 수명등의 연구를 수
행하였다.

2. 실험

2-1. 고분자 전해질의 제조

본 실험에서 사용된 고분자 전해질은 고분자 Polyvinylidene-hexafluoropropylene (kynal 2801) 및 PAN을 PC, EC 및 LiClO₄ 혼합용액인 PC₁₀EC₁₀LiClO₄에 25 wt%를 첨가하여 1h 동안 혼합하였다. 이 혼합용액을 90°C에서 15분 정도 casting법에 의해 heating하여 고분자 전해질 필름을 제조하였다. 제조된 필름의 두께는 약 200μm 이었다. 본 실험은 아르곤 가스 분위기의 dry box 내에서 행하였다.

2-2. V₂O₅-AC composite 전극의 제조

Composite 전극 활물질로 V₂O₅(Aldrich Co.) 및 1200m²/g의 고표면적을 갖는 활성카본(activated carbon, AC : Aldrich)을 혼합 사용하였다. 먼저 V₂O₅와 활성카본을 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70 및 20 : 80 등의 질량비로 mortar에서 균일하게 혼합한 다음 NMP용매에 용해되어있는 결합제 polyvinylidene-Fluoride(PVDF)를 8 wt% 첨가한 후 지름이 5mm인 zirconia ball로써 균일하게 섞었다. 이 용액을 Al foil에 doctor blade casting하여 90°C에서 4시간 건조하고 roll pressing 하여 평균 두께 30μm의 필름으로 제조하고 100°C에서 12h 동안 진공 건조시켰다. 제조된 composite 필름을 2 × 2 cm²의 크기로 잘라 사용하였다.

2-3. Cyclic voltammetry 및 충방전 실험

제조한 V₂O₅-AC composite 전극과 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 고분자 전해질을 사용하여 cell을 구성하고 전기 화학적 특성을 알아보기 위해서 cyclic voltammetry를 -3.5V ~ 3.5V의 전압 영역으로 scan rate를 20, 50 및 100mV/sec로 하여 행하였으며 0V ~ 3V의 전압 영역에서 다양한 전류 밀도로 충방전 실험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

V₂O₅-AC Composite 전극과 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 고분자 전해질을 사용하여 구성한 supercapacitor cell을 20, 50 및 100mV/sec의 주사 속도로 상한 전압을 3.5V로 하한 전압을 -3.5V로 하여 cyclic voltammetry를 수행한 결과를 그림 1에서 나타내었다. 전도성 고분자를 사용하여 나타나는 pseudo capacitance의 산화, 환원 피크는 나타나지 않았으나 순수 활성카본만을 사용하여 제조한 전극보다 산화, 환원 전기량이 컸으며 주사 속도가 커질수록 전기량도 크게 나타났다. V₂O₅의 산화, 환원과 더불어 활성카본의 전기 이중층 형성이 주된 계면 현상으

로 판단된다.

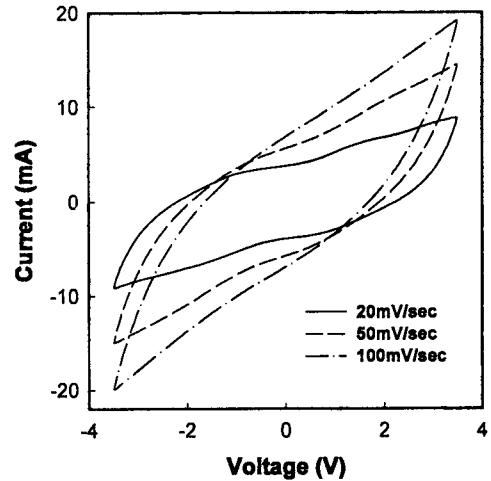


Fig. 1 Cyclic voltammogram of V₂O₅-AC composite electrodes with 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ as a function of scan rate.

그림 2는 V₂O₅-AC의 질량비를 30 : 70 w/o로 하여 제조한 V₂O₅-AC composite 전극을 사용한 cell을 1mA/cm²의 전류 밀도로 상한 전압은 2V, 하한 전압 0V로 행한 충방전의 초기 충방전 곡선을 나타낸 것이다. 충방전 곡선은 캐패시터의 이상적인 직선으로 나타났으며 초기 충방전 정전 용량이 충전시 정전 용량에 비해 충방전 효율이 95% 이상으로 높았다.

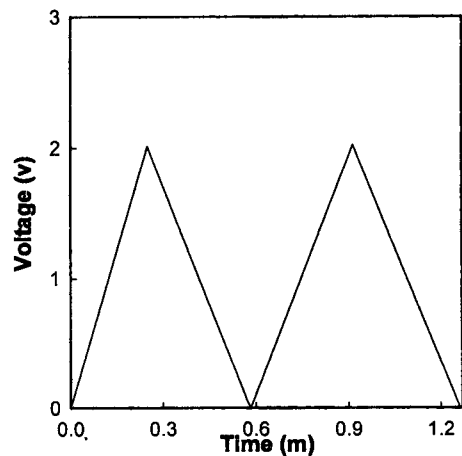


Fig. 2 Charge/discharge curves of V₂O₅-AC composite electrodes with 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ at 1mA/cm².

그림 3은 V₂O₅-AC (30 : 70) composite를 사용하

여 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 충방전시 전압영역에 따른 정전용량의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 상한 전압을 2V로 하였을 경우 초기 정전용량은 전극당 $5.6\text{F}/\text{g}$ 이었으며 상한 전압을 3V로 하였을 경우는 첫번째 사이클은 정전 용량이 $9.6\text{F}/\text{g}$ 으로 크게 증가하였으나, 그러나 상한 전압을 3.5V와 4V

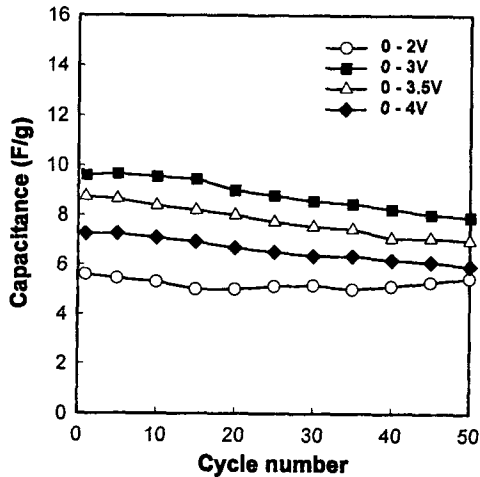


Fig. 3 Discharge capacitance of V_2O_5 -AC composite cells as a function of working voltage.

로 높은 경우 오히려 정전용량이 작아지는 경향을 보였으며 이는 고전압에 따른 cell 내부의 열화현상에 의한 것으로 판단된다. 결국 V_2O_5 -AC composite와 25PVDLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 고분자 전해질을 사용하여 supercapacitor를 구성시 작동 전압을 3V로 하는 것이 가장 높은 정전용량 특성을 보임을 확인하였으며 이후 실험은 충방전의 상한 전압을 3V로 하였다.

그림 4는 V_2O_5 -AC (30 : 70) composite 전극을 사용한 cell을 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 및 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 0 ~ 3V의 전압영역에서 충방전시 사이클에 따른 정전용량을 나타낸 것이다. $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 충방전시 초기 정전용량은 $72\text{mF}/\text{cm}^2$ 으로 높게 나타났으나 충방전 사이클이 진행될수록 감소하다가 13번째 사이클 이후 안정화되었으며 20번째 사이클의 정전용량은 $52\text{mF}/\text{cm}^2$ 이었다. 그러나 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 충방전시 초기 정전용량이 $21\text{mF}/\text{cm}^2$ 이었으나 사이클에 따른 용량변화는 미비하였다.

그림 5에 V_2O_5 -AC composite의 전극 활물질 혼합비를 달리하여 제조한 composite 전극들을 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도 및 0 ~ 3V의 전압영역에서 충방전시 충방전 사이클에 따른 정전용량을 나타내었다. 활성카본을 30 및 50wt% 첨가하여 제조한 V_2O_5 -AC (70 : 30)과 V_2O_5 -AC (50 : 50) composite 전극들은 충

방전에 따른 정전용량이 $4\text{F}/\text{g}$ 이하로 비교적 작은 값을 보였으나 활성카본을 70wt% 첨가한 V_2O_5 -AC (30 : 70) composite 전극은 첫 번째 사이클의 정전

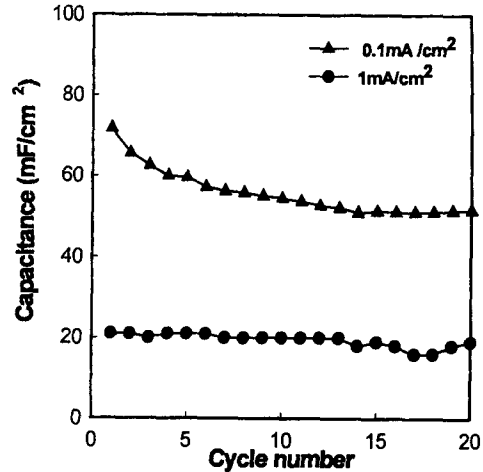


Fig. 4 Discharge capacitance of V_2O_5 -AC composite cells as a function of current density.

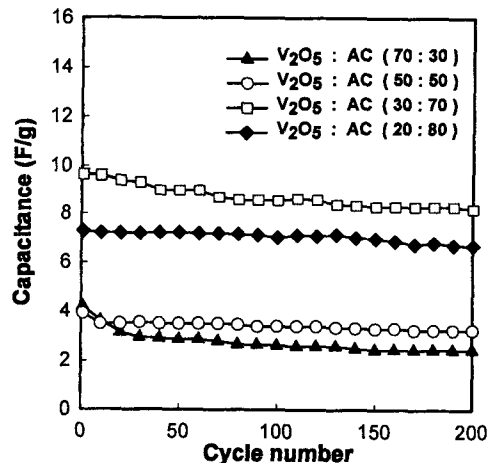


Fig. 5 Discharge capacitance of V_2O_5 -AC composite cells as a function of addition ratio with AC.

용량이 $9.6\text{F}/\text{g}$ 으로 크게 증가하는 현상을 보였으며 충방전 사이클 진행에 따른 정전용량 값은 안정적이었다. 그러나 활성카본을 80wt% 첨가한 V_2O_5 -AC (20 : 80) composite 전극의 경우 다소 정전용량 값이 낮아지는 경향을 보였다. 결국, V_2O_5 에 활성카본을 70wt% 첨가하여 제조한 V_2O_5 -AC (30 : 70) composite 전극이 25PVDLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 고분자 전해질을 사용한 supercapacitor용 전극으로서 가장 우수한 특성을 보임을 알 수가 있었다.

V_2O_5 -AC (30 : 70) composite 전극의 자기방전 특성을 그림 6에 나타내었다. 3V까지 충전후 1.5V까지 초기 충전전압이 50%이하로 감소할때 까지 자기 방전을 측정하였다. 측정 결과, 1.5V까지 자기방전이 일어나는 시간이 2.5h 만에 자기 방전이 되었으며 향후 자기 방전을 낮추는 연구가 필요하리라 판단 된다.

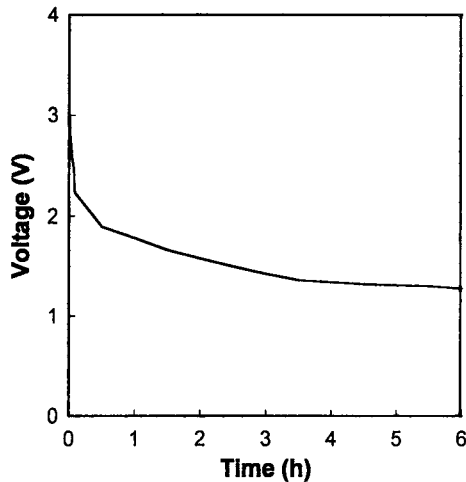


Fig. 6 Self discharge curve of V_2O_5 -AC composite cell.

4. 결 론

본 연구에서 V_2O_5 -AC composite 전극을 제조, 고분자 전해질인 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀를 사용하여 cell을 구성한후, 전기화학적 특성, 충방전 특성, cycle 수명 및 자기방전 등의 특성을 연구한 결과를 요약하면 아래와 같다.

- 1) V_2O_5 -AC composite 전극을 사용한 cyclic voltammetry 측정 결과 순수 활성카본만을 사용하여 제조한 전극보다 산화, 환원 전기량이 컸으며 주사 속도가 커질수록 전기량도 크게 나타났다.
- 2) 상한 전압을 2V로 하였을 경우 초기 정전용량은 전극당 5.6F/g 이었으며 상한 전압을 3V로 하였을 경우는 첫번째 사이클은 정전 용량이 9.6F/g 으로 크게 증가하였으나, 그러나 상한 전압을 3.5V와 4V로 높인 경우 오히려 정전용량이 작아 지는 경향을 보였다.
- 3) V_2O_5 -AC (30 : 70) composite 전극을 사용한

cell을 0.1mA/cm²의 전류밀도로 충방전시 초기 정전용량은 72mF/cm²으로 높게 나타났으며 충방전 사이클이 진행될수록 감소하다가 13번째 사이클 이후 안정화되었다. 또한, V_2O_5 -AC (30 : 70) composite 전극이 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 고분자 전해질을 사용한 supercapacitor용 전극으로서 가장 높은 정전용량을 나타냈다.

References

1. Y. Taksus, Y. Murakami, S. Minoura, H. Ogawa and K. Yahikozawa, Proc. Symp. Electrochemical Capacitors, The Electrochemical Society, 95-29, p.57 (1996).
2. Y. Murakami, T. Kondo, Y. Shimoda, H. Kaji, X.-G. Zhang and Y. Takasu, J. Alloys and Compounds, 239, 111 (1996).
3. T. Liu, W. G. Pell and B. E. Conway, Electrochim. Acta, 42, 3541 (1997).
4. Y. Murakami, K. Naoi, K. Yahikozawa and Y. Takasu, J. Electrochem. Soc., 140, 966 (1993).
5. Y. Murakami, H. Ohkawauchi, M. Ito, K. Yahikozawa and Y. Takasu, Electrochim. Soc., 141, 1243 (1994).
6. Y. Murakami, S. Ichikawa and Y. Taksus, Denki Kagaku, 65, 992 (1997).