

Film형 Supercapacitor용 V₂O₅전극의 Carbon 첨가에 따른 전기화학적 특성

Electrochemical Properties of V₂O₅ Electrodes as a Function of Additon of Carbon for Film Supercapacitor

김명산^a, 김종욱, 구할본, *박복기

Myung-San Kim, Jong-Uk Kim, Hal-Bon Gu, *Bok-Kee Park

전남대학교 전기공학과, *호원대학교 전기전자정보공학부

Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.

*Division of Electrical, Electronic, information Eng., Howon Univ.

Abstract

Carbon is an attractive candidate for use in electrochemical supercapacitors that depend on charge storage in the electrode/electrolyte interfacial double layer. Property of an electrical double layer capacitor depend both on the technique used to prepare the electrode and on the current collector structure. The study is to research that V₂O₅-carbon (SP270) composite electrode for supercapacitor. The discharge capacitance of V₂O₅-SP270 (20wt%) in 1st and 35cycle was 14F/g and 8.5F/g at current density of 0.1mA/cm². The discharge process of V₂O₅-SP270 (20wt%) composite electrode is larger than that others.

1. 서론

전기 이중층 캐패시터는 높은 전력밀도, 긴 사이클 수명을 가지고 있어 전기자동차/하이브리드 자동차용으로 연구되어지고 있다. 또 캐패시터는 거의 10여년 동안 video camera, video cassette recorder, 등의 메모리 저장장치로 사용되어 왔다.¹⁻²⁾ 이중층 캐패시터는 카본과 같은 고 표면적을 갖는 물질 전극과 전해질사이의 이중층에서의 용량을 기초로 한다.³⁻⁵⁾ Supercapacitor는 2차 전지에 비해 신뢰성, 내구년한 면에서 뛰어난 특성을 가지며 충전 시간이 짧다는 장점을 가지고 있어, 차세대 첨단제품인 smart card용 전원에 대한 응용이 가능하다.

본 연구에서는 고에너지 밀도를 갖는 supercapacitor를 개발하기 위하여 전극물질로 V₂O₅와 carbon (SP270)의 혼합비를 달리하여 제조한 V₂O₅-SP270 composite 전극을 사용한 supercapacitor를 제조하여 전기화학적 특성, 임피던스 특성, 충방전 특성, 출력밀도 및 cycle 수명등의 연구를 수행하였다.

2. 실험

2-1. 고분자 전해질의 제조

본 실험에서 사용된 고분자 전해질은 고분자 Pol- yvinylidene-hexafluoropropylene (kynal 2801) 및 PAN을 PC, EC 및 LiClO₄ 혼합용액인 PC-EC-LiClO₄에 첨가하여 1h 동안 혼합하였다. 이 혼합용액을 90℃에서 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-SP270 composite 전극의 제조

Composite 전극 활물질로 V₂O₅(Aldrich Co.) 및 carbon(SP270)을 혼합 사용하였다. 먼저 V₂O₅와 SP270 50wt%, 40wt%, 30wt%, 20wt%, 10wt%의 질량비로 mortar에서 균일하게 혼합한 다음 NMP 용매에 용해되어있는 결합제 polyvinylidene-Fludrode (PVDF)를 5wt% 첨가한 후 지름이 5mm인 zirconia ball로써 균일하게 섞었

다. 이 용액을 Al foil에 doctor blade casting하여 90°C에서 1시간 30분 건조하고 roll pressing 하여 평균 두께 40 μm의 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-SP270 composite 전극과 PVDF-LiClO₄-PC-EC 고분자 전해질을 사용하여 cell을 구성하였고 전기 화학적 특성을 알아보기 위해서 cyclic voltammetry를 -1V ~ 1V의 전압 영역으로 scan rate를 10mV/sec로 하여 행하였으며 0V ~ 1V의 전압 영역에서 다양한 전류 밀도로 충방전 실험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

V₂O₅-SP270 전극과 PVDF-LiClO₄-PC-EC 고분자 전해질을 사용하여 구성한 supercapacitor cell을 10mV/sec의 주사 속도로 상한 전압을 1V로 하한 전압을 -1V로 하여 cyclic voltammetry를 수행한 결과를 그림 1에서 나타내었다. 순수 V₂O₅ 만으로 제조한 cell보다 산화, 환원 전기량이 매우 높았다.

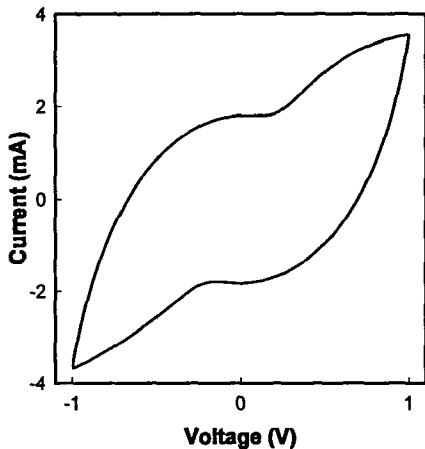


Fig. 1 Cyclic voltammograms of V₂O₅-SP270 composite electrodes with PVDF-LiClO₄-PC-EC at 10mV/sec.

그림 2는 V₂O₅와 SP270의 초기 임피던스를 나타낸 것이며, 그림 3은 V₂O₅에 SP270 20wt%을 첨가하여 제조한 전극을 1mA/cm²의 전류밀도, 상한 전압을 1V로 하한 전압을 -1V로 행한 초기 충방전

곡선을 나타낸 것이다. 충방전 곡선은 이상적인 직선을 나타냈다. 그림 4는 V₂O₅-SP270을 비율에 따라 cell

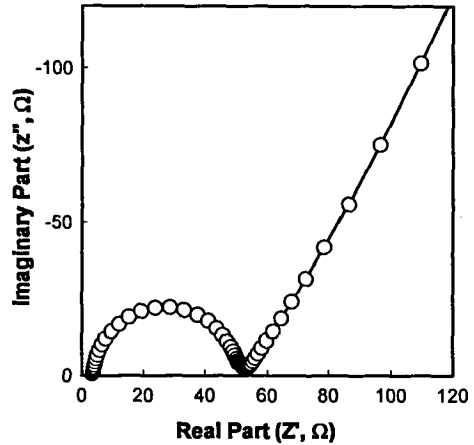


Fig. 2 Impedance spectra of V₂O₅-SP270 composite electrode with PVDF-LiClO₄-PC-EC at initial state.

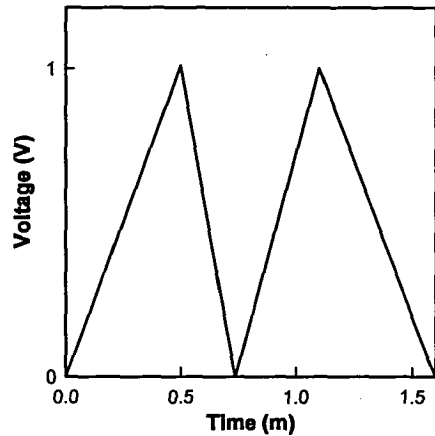


Fig. 3 Charge/Discharge curves of V₂O₅-SP270 (20wt%) composite electrodes with PVDF-LiClO₄-PC-EC at 1mA/cm²

을 구성하여 0.1mA/cm² 전류밀도 상한전압을 1V로 하한 전압을 0V로하여 충방전 특성을 수행하였다. 그림에서 보는 바와 같이 V₂O₅-SP270의 비율이 50wt%, 10wt%는 정전용량이 5F/g이하로 비교적 작았고, V₂O₅-SP270 20wt% 비율을 첨가하여 제조

한 전극의 초기 용량이 14F/g으로 매우 높았다. 그리고 서서히 용량이 감소하지만 35사이클 이후 8.5F/g으로 안정했다.

그림 5는 V_2O_5 에 SP270 20wt%를 composite한 전극의 상한 전압을 1V, 하한 전압을 0V로하여 전류밀도를 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$, $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 로하여 충방전시 싸이클에 따른 정전용량을 나타낸 것이다

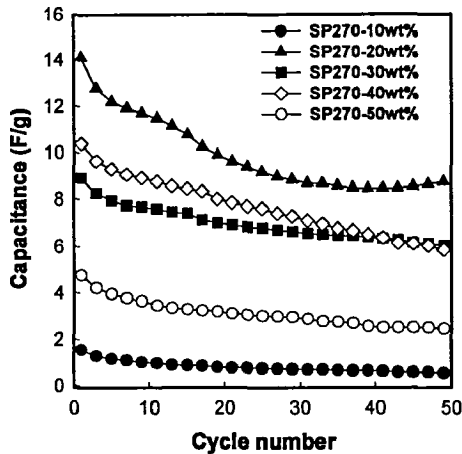


Fig. 4 Discharge capacitance of V_2O_5 -SP270 composite cells as a function of addition ratio with SP270.

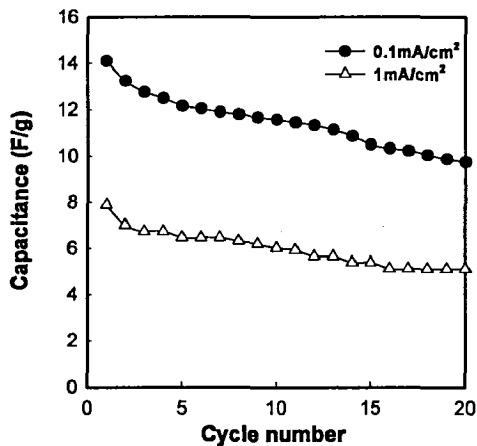


Fig. 5 Discharge capacitance of V_2O_5 -SP270 composite cells as a function of current density.

$0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 전류밀도로 충방전시 초기 용량이 14F/g으로 높게 나타났고, $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 충방전시 초기는 8F/g으로 나타났고, 용량이 5F/g까지 감소하였다

4. 결론

본 연구에서 V_2O_5 -SP270 composite 전극을 제조, PVDF-LiClO₄-PC-EC 고분자 전해질을 사용하여 cell을 구성한후, 전기화학적 특성, 충방전 특성, cycle 수명 등의 특성을 연구한 결과를 요약하면, 아래와 같다.

- (1) V_2O_5 -SP270 composite하여 제조한 전극을 이용하여 cyclic voltammetry를 측정된 결과 순수 V_2O_5 만을 사용한 전극보다 산화환원 전극량이 매우 컸다.
- (2) V_2O_5 에 SP270을 20wt% 첨가하여 제조한 전극이 가장 높은 용량을 보였다.
- (3) V_2O_5 에 Sp270을 20wt% 첨가한 전극이 상한 전압을 1V로 하였을 경우, 첫 번째 싸이클은 정전용량이 14F/g이었고 35사이클 이후로 8.5F/g으로 안정해졌다.

References

1. Xingliang Liu, Masahi Nojima, and Toshiyuki Momma. Journal of The Electrochemical Society, 146, (5), pp. 1724-1729, (1999).
2. X-Andrieu, L. Josset, B. Pichon. Electrochemical Society Proceeding Vol 96-25, p. 202, (1996).
3. Hiroyuki Nakagawa, Atsushi Shudo, and Koichi Miura. Journal of The Electrochemical Society, 147, (1), pp. 38-42, (2000).
4. Deyang Qy, Han Shi Journal of Power Source, 74, pp. 99-107, (1998).
5. I. Bispo-Fonseca, J. Aggar, C. Sarrazin, P. Simon, J.F. Fauvarque. Journal of Power Sources, 79, pp. 238-241, (1999).