

LiMn₂O₄/C 복합 양극을 이용한 비수계 슈퍼커패시터의 제조

김경호 · 유지영 · 김민수 · 여태환[†]

중앙대학교 화학신소재공학부
156-756 서울시 동작구 흑석동 221
(2006년 10월 8일 접수, 2006년 11월 6일 채택)

The Preparation of Non-aqueous Supercapacitors with LiMn₂O₄/C Composite Positive Electrodes

Kyoungho Kim, Jeeyoung Yoo, Minsoo Kim and Taewhan Yeu[†]

School of Chemical Engineering and Materials Science, Chung-Ang University, 221, Huksuk-dong, Dongjak-gu, Seoul 156-756, Korea
(Received 8 October 2006; accepted 6 November 2006)

요 약

LiMn₂O₄와 활성탄을 양극의 활물질로 사용하여 비수계 슈퍼커패시터를 제조하고 LiMn₂O₄의 함량에 따른 특성을 분석하였다. Cyclic voltammetry, AC impedance 분석 등을 통하여, 활성탄의 전기 이중층으로 인한 capacitive 효과에 Li⁺ 이온의 intercalation/deintercalation에 의한 faradaic 효과가 더해진 pseudocapacitance의 발현을 확인할 수 있었으며, LiMn₂O₄의 함량이 증가할수록 비정전용량 및 에너지 밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. LiMn₂O₄:C의 비율이 0.86:0.14인 복합 양극을 사용하여, 순수 활성탄 양극 대비 2배 이상인 23.83 F/cc의 비정전용량과 17.51 Wh/L의 에너지밀도를 얻을 수 있었다. 또한, 1,000회 충방전 후에도 60% 이상 향상된 비정전용량과 에너지 밀도를 얻을 수 있었다.

Abstract – Non-aqueous supercapacitors by using activated C and LiMn₂O₄ as an active material in a positive electrode were prepared and characterized. From the cyclic voltammetry and AC impedance analysis, the capacitive effect by electric double layer of activated carbon and the faradaic effect by intercalation/deintercalation of Li⁺ ion were observed. Increasing the ratio of LiMn₂O₄, specific capacitances and energy densities of supercapacitor were increased. At the ratio of 0.86:0.14 (LiMn₂O₄:C), the maximum specific capacitance of 17.51 Wh/L and energy density of 23.83 F/cc were obtained, which were more than twice of those for a conventional electric double layer capacitor. Even after 1,000 charge/discharge cycle, the supercapacitor by using the electrode containing 14% of activated carbon and 86% of LiMn₂O₄ showed 60% better specific capacitance and energy density than that by using the electrode containing 100% activated carbon.

Key words: Supercapacitor, Non-aqueous, Composite Electrode, Lithium Manganese Oxide, Activated Carbon, High Energy Density, High Specific Capacitance

1. 서 론

슈퍼커패시터는 이차전지에 비하여 우수한 출력 밀도와 전해커패시터에 비하여 월등한 에너지 밀도로 많은 응용 가능성을 가지고 있다[1-2]. 특히, 전기 자동차의 등장과 더불어 보조 전원으로 많은 주목을 받고 있다. 활성탄과 전해질 계면의 전기 이중층에 주로 의존하는 슈퍼커패시터의 작동 전압, 비정전용량, 에너지 밀도 등을 개선하기 위하여, 활성탄의 개질을 통하여 비표면적을 넓히거나, 전이 금속 산화물, 전도성 고분자 등을 첨가한 복합 전극을 사용하는 방법 등이 다양하게 시도되고 있다[2-4].

최근들어, 활성탄의 개질로 넓은 비표면적을 얻을 수 있는 방법들이 소개되고 있으나, 대부분 직경이 20 Å 이하인 미세기공의 증가에 따른 비표면적의 증가로 확인되고 있다. 미세기공은 전해액의 침투가 어려워 전기 이중층을 형성 할 수가 없기 때문에 비정전용량이나 에너지 밀도의 개선에 도움이 되지 않는다[5]. 최근들어, 미세기공을 줄이고 중기공(20~1,000 Å)을 많이 얻을 수 있는 방법으로, 수산화칼륨 또는 수증기를 이용한 화학적 활성화법, 일정 크기의 이온을 전기화학적으로 주입한 다음 소결하는 방법 등이 시도되고 있다[6].

또 다른 접근 방법으로, 전기화학적 또는 졸겔 공정으로 제조한 RuO₂, Co₃O₄, NiO₂ 등의 전이금속산화물을 활성탄과 함께 활물질로 사용하는 방법이 시도되고 있다. 대부분의 전이금속산화물은 수

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: twyeu@cau.ac.kr

계 전해질에 제한되므로 정격 전압이 1.2 V 이하인 한계를 가지고 있으며, 재료비가 비싸거나 제조 공정이 까다로운 단점을 가지고 있다[7-9].

본 연구에서는 가격이 저렴하고 구조적으로 안정하면서 높은 이론 용량을 가지는 LiMn₂O₄와 높은 비표면적을 가지는 활성탄을 활물질로 사용하여, 정격전압 2.3 V 이상에서 비정전용량 및 에너지 밀도가 향상된 비수계 슈퍼커패시터를 개발하고자 하였다. 다양한 비율의 LiMn₂O₄/C 복합 양극을 제조하고 BET, PSA, SEM, 표면 전도도 분석 등을 통하여 전극의 물리적 및 전기적 특성을 확인하였다. 기존의 활성탄 음극과 전해액(0.5 M LiBF₄+0.5M Et₄NBF₄/ACN)을 사용하여 비수계 슈퍼커패시터를 제조하고 AC-impedance 분석, cyclic voltammetry 등을 통하여, LiMn₂O₄/C의 조성이 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 체계화하고 최적화하고자 하였다.

2. 실험

음극과 복합 양극의 활물질 : 도전재 : 결합재의 비율을 75:15:10으로 고정하고, 도전재로 carbon black(MMM, Super P)을 사용하였으며, 수용성 결합재로 styrenebutadiene rubber(Nippon Zeon, BM400B), polytetrafluoroethylene(Daikin, Polyflon-D1), carboxymethylcellulose(Nippon Zeon, HB45), 그리고 polyvinylpyrrolidone(Aldrich, MW 10,000)을 사용하였다. 음극의 활물질로 활성탄(Kuray, RP20)을 사용하고, 복합 양극의 활물질로 LiMn₂O₄(Aldrich, electrochemical grade)와 활성탄을 다양한 비율로 혼합하여 사용하였다.

증류수를 용매로 하고 ball-mill을 이용하여 상온에서 200 rpm의 속도로 6시간 동안 교반하여 슬러리를 제조한 다음, Dr Blade를 이용하여 20 μm 두께의 에칭된 Al-Foil의 양면에 균일한 두께로 슬러리를 코팅하였다. 코팅된 전극을 2×5 cm로 재단한 다음 120 °C에서 0.7~0.8 ton/cm²의 압력으로 압착한 후, 단자를 접합하고, 분리막(NKK, CB4035)을 사이에 두고 권취하여 원통형 소자로 제조하였다. 제조된 원통형 소자를 120 °C, 30 mbar 이하의 진공 상태에서 48시간 동안 건조한 후, 질소로 충전된 글러브 박스에서 0.5 M LiBF₄+0.5 M Et₄NBF₄/ACN (Cheil, battery grade) 전해액에 충전하

임침한 다음, 고무전을 삽입하고 밀봉하여 슈퍼커패시터를 제조하였다.

활물질 및 도전재의 비표면적과 기공 분포를 확인하기 위해 BET (Micromeritics, ASAP 2000)분석을 실시하였으며, 입자 크기 분포를 확인하기 위해 ball-mill 전과 후의 PSA(Malvern Instruments, Mastersizer 2000)를 실시하였다. 활물질의 코팅 상태 및 두께를 확인하기 위하여 500 배율의 SEM(ISI, DS130) 분석을 실시하였다. 다양한 조성에 따른 LiMn₂O₄/C 복합 양극의 표면 전도도를 4-probe 법(Keithely, Sourcemeter 2400)으로 도전재의 존재 유무에 따라 확인하였다.

슈퍼커패시터의 주파수에 따른 impedance 특성을 확인하기 위하여 Electrochemical Impedance Analyzer(Zahner, IM6ex)를 사용하여 0.01~100,000 Hz의 주파수 범위에서 ±1 mV로 AC-impedance 분석을 실시하였으며, 가역성을 확인하기 위하여 Potentiostat/galvonostat(EG&G, 273A)를 사용하여 1.0~2.3 V의 전위 범위에서 5 mV/sec의 주사 속도로 cyclic voltammetry를 실시하였다. 또한, Cycler(WonATech, WBCS 3000)를 사용하여 1.0 mA의 일정 전류로 방전하고 비정전용량과 에너지 밀도를 측정하였으며, 10 C의 속도로 1,000회 충방전하여 신뢰성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

LiMn₂O₄, 활성탄, 그리고 도전재의 BET 분석 결과를 Table 1에 요약하였다. 활성탄의 경우에는 1867.93 m²/g의 넓은 비표면적에 비하여 정전 용량 구현에 실질적인 역할을 하는 중기공의 비표면적은 202.57 m²/g으로 약 11%에 불과하였으며, LiMn₂O₄와 도전재의 경우에는 전체 비표면적은 상대적으로 적으나 중기공의 비표면적이 90% 이상을 차지하였다.

Fig. 2는 LiMn₂O₄, 활성탄, 그리고 도전재의 ball-mill 전과 후의 입자 크기 분포를 PSA로 확인한 그림이다. LiMn₂O₄, 활성탄, 그리고 도전재의 평균 입자 크기는 각각 12, 30, 그리고 5 μm 이었으나, ball-mill 혼합을 실시한 다음, 모두 10 μm 내외로 균일하게 되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 제조된 LiMn₂O₄/C 복합 양극과 활성탄 음극의 표면 및 단면을 500 배율로 관찰한 사진이다. 표면 사진으로 약 10 μm의 크기의 입자가 구형에 가까운 형상으로 균질하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었으며, 단면 사진으로 LiMn₂O₄/C 복합 양극과 활성탄 음극에서 20 μm 두께의 에칭된 Al-Foil 양면에 각각 20±2 μm와 50±2 μm 두께의 활물질이 균일하게 도포되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 도전재의 유무에 따른 LiMn₂O₄/C 복합 양극의 표면 전도도를 4-probe 법으로 측정한 결과이다. 도전재 없이 활물질과 결합재를 사용하여 전극을 제조한 경우에는 LiMn₂O₄의 비율이 증가

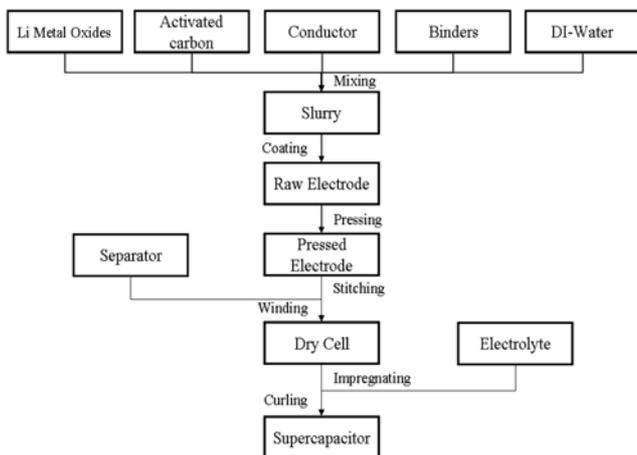


Fig. 1. The preparation process of non-aqueous supercapacitors with LiMn₂O₄/C composite positive electrodes.

Table 1. BET analysis of LiMn₂O₄, activated C, and conductor

Contents	LiMn ₂ O ₄	Activated C	Conductor
Total surface area (m ² /g)	1.58	1867.93	67.62
Mesopore area (m ² /g)	1.47	202.57	61.43
Mesopore area ratio (%)	93	11	91
Total Pore volume (cm ³ /g)	0.0020	0.89	0.137
Mesopore volume (cm ³ /g)	0.0019	0.14	0.135
Mesopore volume ratio (%)	95	16	99

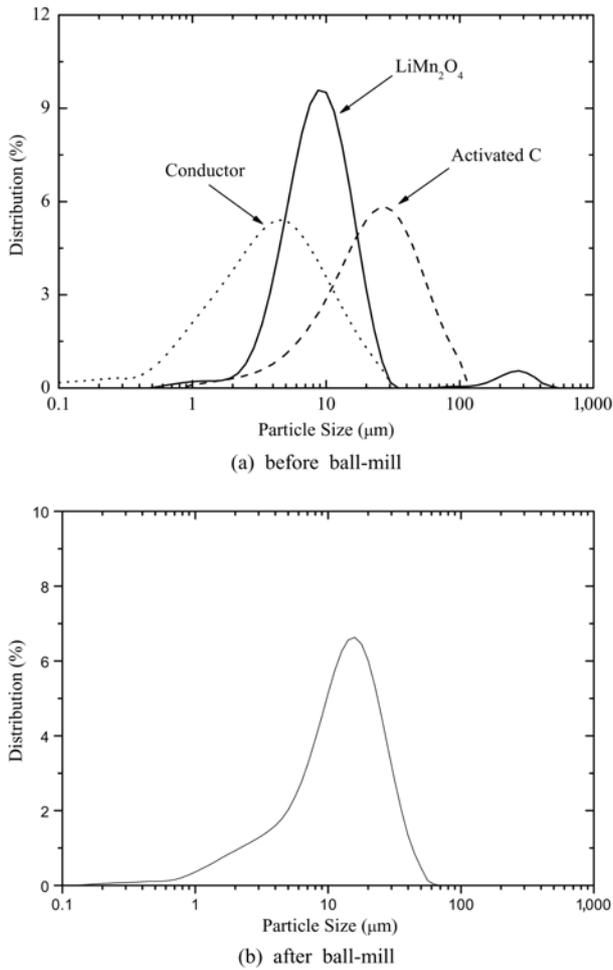


Fig. 2. PSA of LiMn_2O_4 , activated C, and conductor.

함에 따라 표면 전도도가 감소하였으나, 도전재를 첨가한 경우에는 LiMn_2O_4 의 비율이 증가함에 따라 표면 전도도가 증가하였다. 일반적으로 활성탄은 $10^0 \sim 10^{-1}$ S/cm의 표면 전도도를 가지며, LiMn_2O_4 는 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ S/cm의 부도체에 가까운 표면 전도도를 가지고 있기 때문에, LiMn_2O_4 의 함량이 증가함에 따라 표면 전도도가 감소하는 것이 당연하다[10-11]. 그러나, 도전재를 첨가한 경우에는 활성탄에 비하여 상대적으로 작은 도전재와 LiMn_2O_4 의 입자가 전기 전도가 가능한 매트릭스 구조를 형성하여, LiMn_2O_4 의 비율이 증가함에 따라 표면 전도도가 증가하는 것으로 추론된다.

Fig. 5는 다양한 조성의 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 복합 양극을 사용하여 제조한 슈퍼 커패시터에 0.01에서 100,000 Hz의 주파수 범위에서 $\pm 1\text{mV}$ 의 전위로 적용한 AC-Impedance 분석으로 얻은 Nyquist plot이다. 슈퍼 커패시터의 ohmic resistance는 약 $50 \text{ m}\Omega$ 으로, LiMn_2O_4 의 함량이 증가함에 따라 미세하게 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 표면 전도도에서 얻은 결과와 일치하였다. 순수 활성탄 양극을 사용한 경우에는 수직에 가까운 전형적인 커패시터 개형을 보여주었으며, LiMn_2O_4 의 함량이 증가함에 따라 Li^+ 이온의 intercalation과 diffusion에 의한 영향으로 polarization resistance가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 특히, LiMn_2O_4 가 80% 이상인 경우에는 선명한 두 개의 반원으로 음극과 복합 양극의 반응이 분리됨을 확인할 수 있었다.

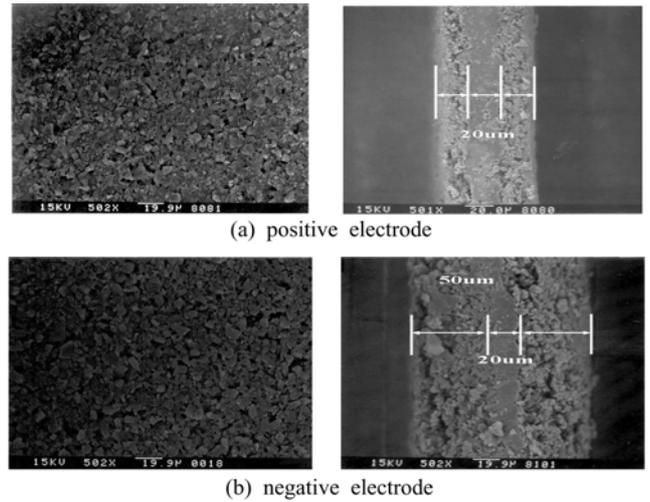


Fig. 3. Surface and cross sectional SEM micrographs of a $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ composite positive electrode and activated C negative electrode ($\times 500$).

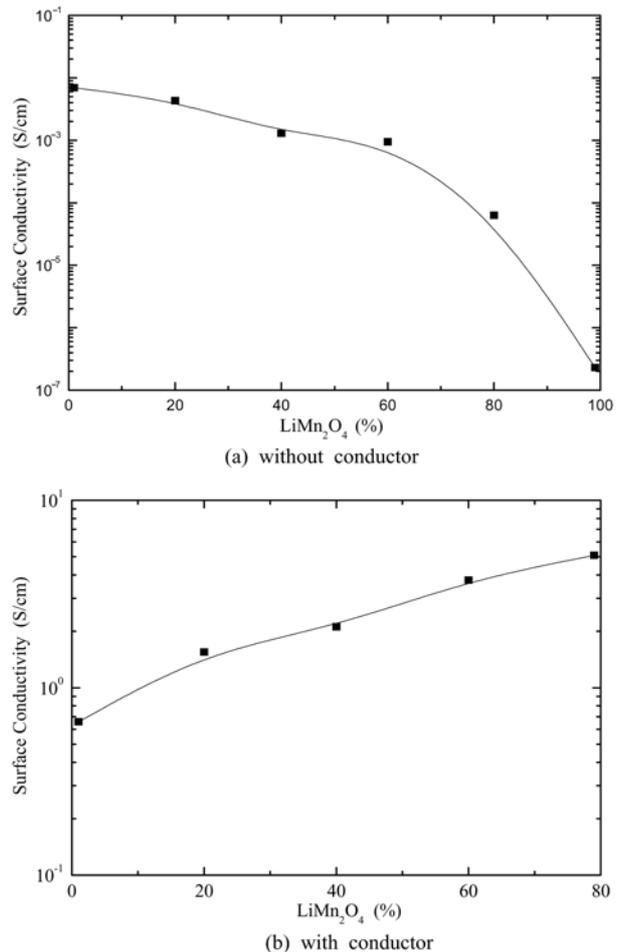


Fig. 4. Surface conductivities of various $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ composite positive electrodes.

Fig. 6은 다양한 조성의 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 복합 양극을 사용하여 제조한 슈퍼커패시터를 1.0에서 2.3 V까지 5 mV/sec의 속도로 주사한 cyclic voltammetry 결과를 도시한 것이다. LiMn_2O_4 의 함량에 상관없이 우수한 가역성과 전형적인 커패시터 거동을 확인할 수 있었

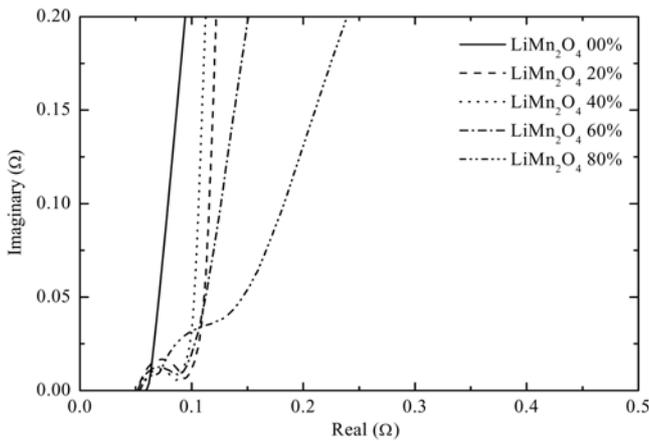


Fig. 5. Nyquist plots of supercapacitors with various LiMn₂O₄/C composite positive electrodes.

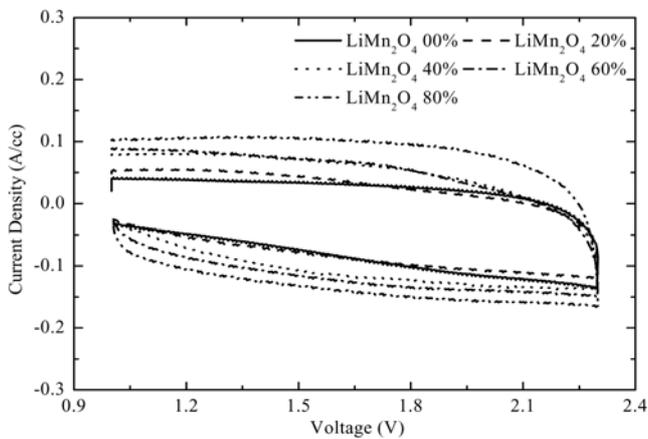
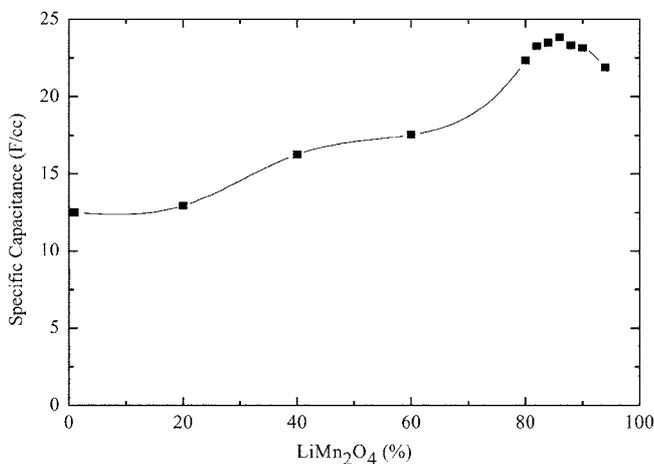
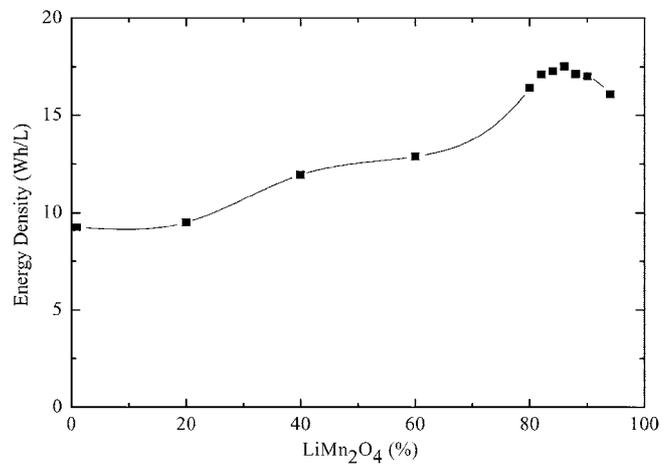


Fig. 6. Cyclic voltammograms of supercapacitors with various LiMn₂O₄/C composite positive electrodes at 5 mV/sec.

며, LiMn₂O₄의 함량이 증가함에 따라 충전 및 방전 전류 밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. LiMn₂O₄의 비율이 증가함에 따라 양극과 전해질 계면에서 발생하는 전기 이중층으로 인한 capacitive effect에 Li⁺이온의 intercalation에 의한 faradic effect가 더해진



(a) specific capacitance



(b) energy density

Fig. 7. Specific capacitances and energy densities of supercapacitors with various LiMn₂O₄/C composite positive electrodes.

pseudocapacitance의 발현으로 설명할 수 있으며, Fig. 5에서 얻은 결과와 일치하였다.

Cycler를 사용하여 1.0 mA의 일정 전류로 방전하고 측정한 비정전용량과 에너지 밀도를 LiMn₂O₄의 함량에 따라 Fig. 7에 도시하였다. LiMn₂O₄의 비율이 증가함에 따라 pseudocapacitance의 발현으로 비정전용량 및 에너지 밀도가 증가함을 확인할 수 있었으며, LiMn₂O₄/C의 비율이 0.86 : 0.14인 경우에 각각 23.83 F/cc와 17.51 Wh/L로 가장 우수한 비정전용량과 에너지밀도를 얻을 수 있었다.

LiMn₂O₄/C의 비율이 0.86 : 0.14인 복합 양극을 사용한 슈퍼커패시터와 순수 활성탄 양극을 사용한 슈퍼커패시터에 대하여, potentiostat/galvanostat를 사용하여 5 mV/s의 주사속도로 1.0에서 2.3 V까지 충전하며 얻은 cyclic voltammogram을 Fig. 8에 도시하였으며, cycler를 사용하여 10 C의 속도로 충전하며 측정한 비정전용량 및 에너지 밀도를 Fig. 9에 도시하였다. 충전전에 따르는 슈퍼커패시터의 비정전용량 및 에너지 밀도 감소는 초기에 결정되었으며, 순수 활성탄에 비하여 LiMn₂O₄를 첨가한 경우에 그 감소율이 증가하였다. 1,000회 충전 후, LiMn₂O₄/C의 비율이 0.86 : 0.14인 복합 양극을 사용한 경우에 감소율은 상대적으로 크지만 약 60% 이상 향상된 정전용량 및 에너지 밀도를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

AC impedance, cyclic voltammetry 등을 통하여 LiMn₂O₄/C 복합 양극을 사용한 경우에 Li⁺이온의 intercalation에 의한 pseudocapacitance의 발현을 확인할 수 있었다. LiMn₂O₄/C 복합 양극의 최적 비율은 0.86:0.14이었으며, 순수 활성탄 양극을 사용한 경우에 비하여 2배 이상 향상된 23.8 F/cc의 비정전용량과 17.5 Wh/L의 에너지 밀도를 초기 특성으로 얻을 수 있었다. 또한, 1,000회 충전 후에도 60% 이상 향상된 비정전용량과 에너지 밀도를 얻을 수 있었다.

계속적으로 pseudocapacitance의 발현을 구체적으로 이해하기 위한 노력과, 충전전에 따라 순수 활성탄 양극에 비하여 상대적으로 큰 특성 손실을 줄이기 위한 노력이 필요할 것으로 사료된다. 또한, 중기공의 비율이 상대적으로 높은 활성탄을 적용하는 노력도 계속되어야 할 것이다.

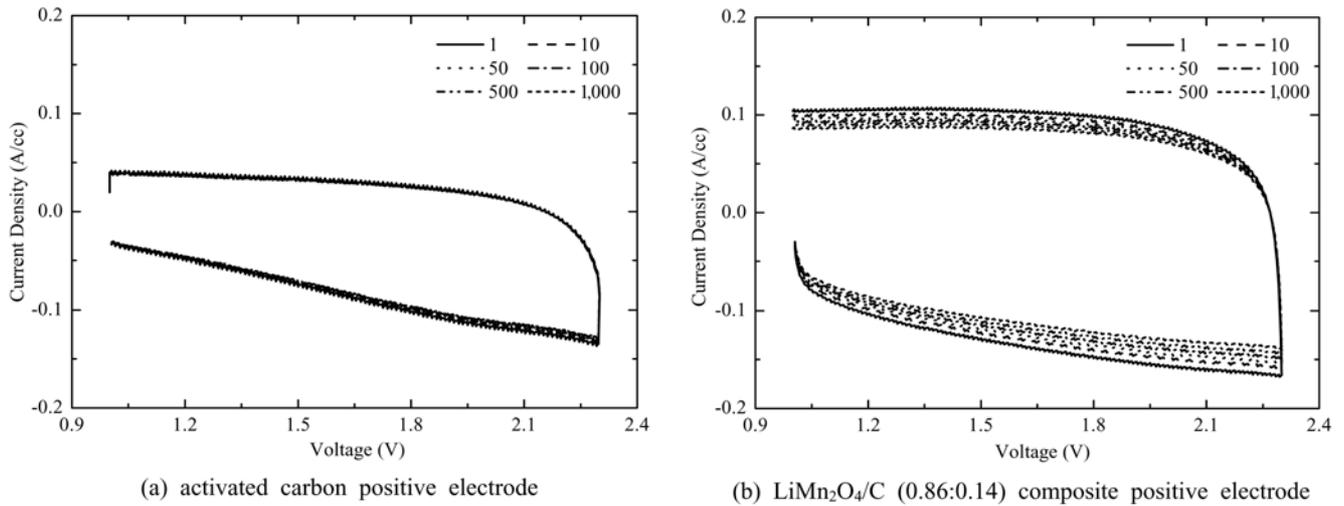


Fig. 8. Cyclic voltammograms of supercapacitors at 5 mV/sec.

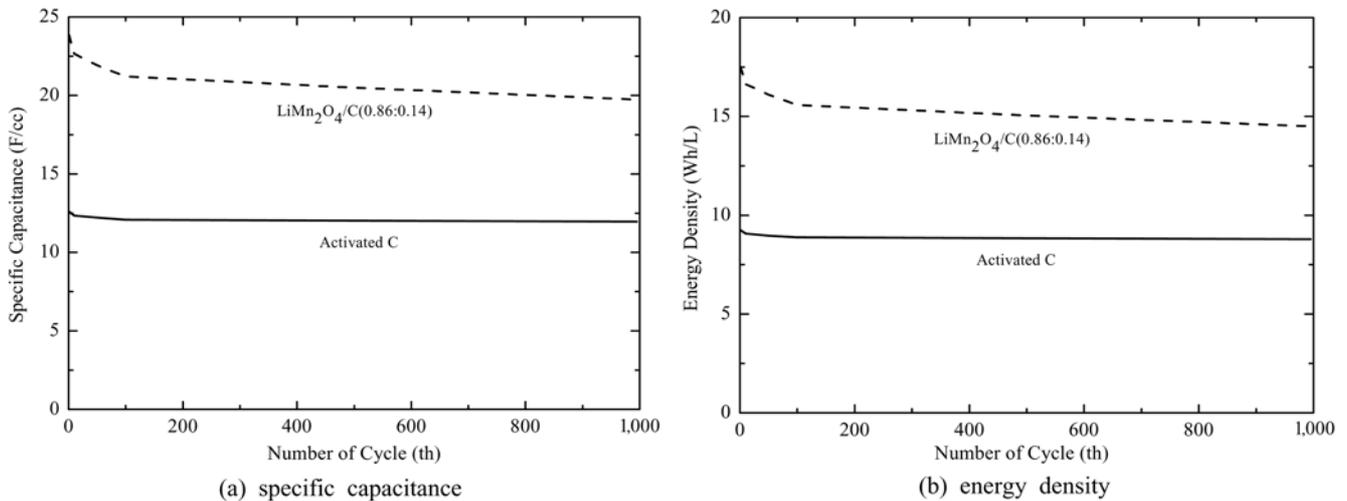


Fig. 9. Specific capacitances and energy density of supercapacitors.

감 사

본 연구는 2006년도 중앙대학교 교내학술연구비 지원으로 수행되었습니다. 슈퍼커패시터의 제조에 사용된 비수계 전해액은 제일 모직(주)에서 제공해 주셨습니다.

참고문헌

- Conway, B. E., *Electrochemical Supercapacitors, Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic Publishers/Plenum Publishers, New York(1999).
- Miller, J. M., Dunn, B., Tran, T. D. and Pekala, R. W., *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L309(1997).
- Sato, Y., Yomogida, K., Nanaumi, T., Kobayakawa, K., Ohsawa, Y. and Kawai, M., *Electrochem. Solid State Lett.*, **3**, 113(2000).
- Kim, K. M., Hur, J. W., Jung, S. I. and Kang, A. S., *Electrochim. Acta.*, **50**, 863(2004).
- Frackowiak, E. and Beguin, F., *Carbon*, **39**, 937(2001).
- Michio Okamura and Makoto Takeuchi, US patent, US 20020012223 (2002).
- Ramani, M., Haran, B. S., White, R. E. and Popov, B. N., *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A374(2001).
- Srinivasan, V. and Weidner, J. W., *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L210 (1997).
- Liu, K. and Anderson, M. A., *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 124 (1996).
- Pasquier, A. D., Du Pasquier, A., Plitz, I., Gural, J., Badway, F. and Amatucci, G. G., *J. Power Sources*, **136**, 161(2004).
- Tukamoto, H. and West, A. R., *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3164 (1997).
- Wang, Y. G. and Xia, Y. Y., *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A450 (2006).
- Jow, T. R. and Zheng, J. P., *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 49(1998).
- Taberna, P. L., Simon, P. and Fauvarque, J. F., *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A292(2003).
- Michael, M. S. and Parbaharn, S. R. S., *J. Power Sources*, **136**, 250(2004).
- Amatucci, G. G., Badway, F., Pasquier, A. D. and Zheng, T., *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A930(2001).