

## Supercapacitor용 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Flyash Composite 전극의 충방전 특성

### Charge/Discharge Properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Flyash Composite electrode for Supercapacitor

김명산\*, 김종욱\*, 구할본\*, 박복기\*\*

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

#### 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 depends both on the technique used to prepare the electrode and on the current collector structure. The study is to research that V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-flyash-AC composite electrode for supercapacitor. The discharge capacitance of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-flyash-AC(70wt%) in 1st and 50th cycle was 18.6F/g and 15.13F/g at current density of 0.5mA/cm<sup>2</sup>. The discharge process of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-flyash (3 : 97)-AC composite electrode is larger than that others.

**Key Words(중요용어)** : Supercapacitor, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, flyash, AC (activated carbon)

#### 1. 서론

최근 과학 기술에 발전에 따라 video camera, cellular phone, microcomputer 등의 발달로 portable 한 전자기기의 소형화, 경량화 및 고성능화의 추세에 의해 이들 기기의 전원은 캐패시터 및 2차전지와 같은 고에너지 밀도의 전원이 요구되고 있으며, 특히 전자기기는 캐패시터와 같은 짧은 충전시간을 갖는 고에너지 밀도의 집적 에너지 저장 시스템이 요구되고 있다. Supercapacitor는 전해질과 고 다공성 전극의 계면에서 발생하는 전기 이중층의 전하 흡탈착 반응과 산화환원 반응을 이용한 에너지 저장 시

스템으로 이런 요구에 부응할 수 있는 장치이다.<sup>1-2)</sup>

Supercapacitor는 2차 전지에 비해 신뢰성, 내구력 한 면에서 뛰어난 특성을 가지고 있고, 충전 시간이 짧다는 장점을 가지고 있으며, 작동 온도 조건이 -50도에서 +80도로 광범위하고, 충방전 효율이 좋은 특성을 갖고 있으며, 안정성이 우수하고 환경 친화적이면서, 저가의 supercapacitor를 만들 수 있다.

본 연구에서는 화력발전소의 연소회인 flyash와 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 각각 다른 비율에 따라서 열처리하고 activated carbon (AC)와 composite하고 supercapacitor를 제조하여 전기화학적 특성, 전류밀도에 따른 충방전 특성 및 AC Impedance 특성 등의 연구를 수행하였다.

\* 전남대학교 전기공학과

(광주광역시 용봉동 전남대학교,

Fax: 062-530-1749

E-mail : hbgu@chonnam.chonnam.ac.kr )

\*\* 호원대학교 전기전자공학부

## 2. 실험

### 2.1 고분자 전해질의 제조

본 실험에 사용된 고분자 전해질은 polyvinyl fluoride (PVDF)을 PC, EC, 및  $PC_{10}EC_{10}LiClO_4$ 에 23wt% 첨가하여 1h 동안 혼합하였다. 이 혼합용액을 90°C에서 15분 정도 heating하여 고분자 필름을 제조하였다. 본 실험은 아르곤 가스 분위기의 dry box에서 행하였다.

### 2.2 $V_2O_5$ -Flyash 열처리

본 실험에서 사용한 활물질로  $V_2O_5$  (Aldrich)와 화력발전소의 연소 잔존물인 동시에 산업 폐기물인 flyash를 85 : 15, 50 : 50, 3 : 97의 비율로 4h 동안 균일하게 혼합한 후 전기로에서 800°C로 2시간동안 아르곤 분위기하에 열처리하였다.

### 2.3 $V_2O_5$ -Flyash-AC Composite 전극의 제조

열처리한  $V_2O_5$ -flyash에 AC를 70wt%를 첨가하여 motar에 균일하게 혼합한 다음 NMP용매에 용매되어있는 결합제 PVDF를 8wt%첨가한 후 5mm인 zirconia ball로써 균일하게 섞었다. 이 용액을 Al foil에 doctor blade casting하여 90°C에서 2h 동안 건조하고 12시간 진공 건조한 후 roll press하여 필름을 제조하였다. 제조한 composite 필름은 2×2cm의 크기로 잘라 사용했다.

### 2.4 전기화학적 실험

본 실험에서 85 : 15, 50 : 50, 3 : 97의 비율로 열처리된  $V_2O_5$ -flyash와 AC를 첨가하여 제조된 전극은 23PVDFLiClO<sub>4</sub>PC<sub>10</sub>EC<sub>10</sub> 고분자 전해질을 사용하여 cell을 구성한 뒤, 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 Cycle voltammetry를 10mV/sec, 20mV/sec로 하여 3.5V ~ -3.5V의 전압영역에서 측정하였고, 50mV속도로 10mHz에서 2MHz 주파수 범위에서 AC Impedance를 측정하였다. 그리고 0.5mA/cm<sup>2</sup>, 1.0mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 0V ~ 3V전압영역에서 충방전 특성을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

다양한 비율로 열처리한  $V_2O_5$ -flyash에 AC를 첨가하여 제조한 전극을 23PVDFLiClO<sub>4</sub>PC<sub>10</sub>EC<sub>10</sub>의 고분자 전해질을 사용한 cell의 주사속도 10mV/sec,

3.5V ~ -3.5V 전압영역의 cyclic voltammogram을 수행한 것을 그림1에 나타냈다. 3 : 97 비율의  $V_2O_5$ -flyash에 AC를 첨가한 전극이 가장 큰 전기량을 보였으며, 가장 큰 용량을 가질 것으로 생각되고, 2중층의 용량이 큰 것을 확인할 수 있었다. 전도성 고분자 전해질 사용하여 나타나는 pseudocapacitance의 산화 환원 피크를 보였으나, 전기이중층에 의한 용량이 더 크게 작용한 것으로 판단된다.

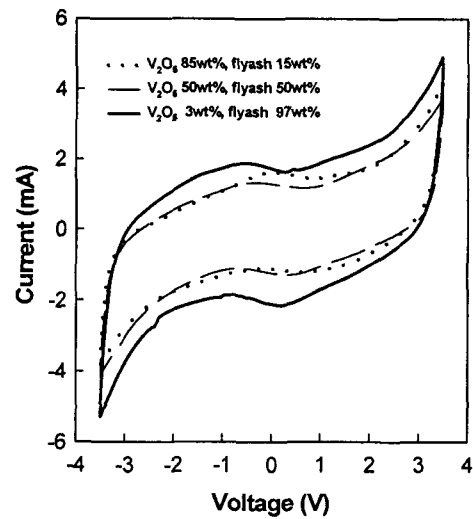


Fig. 1 Cyclic voltammograms of  $V_2O_5$ -flyash-AC composite electrodes with 23PVDFLiClO<sub>4</sub>-PC<sub>10</sub>EC<sub>10</sub> at 10mV/sec as a function of voltage range.

그림 2는 주사 속도를 20mV/sec, 3.5V ~ -3.5V의 cyclic voltammogram을 나타낸 것이다. 주사속도를 10mV/sec로 한 것보다 전기량이 크게 나타났으며, 역시 3 : 97 비율의  $V_2O_5$ -flyash에 AC를 첨가하여 제조한 전극이 가장 큰 전기량을 보였다. 산화 환원의 peak가 가역적으로 나타났다.

전류밀도 1.0mA/cm<sup>2</sup>, 0~3V 전압영역에서  $V_2O_5$ -flyash-AC 전극의 충방전 곡선을 그림 3에 나타내었다. Supercapacitor의 전형적인 전기 이중층에 의한 선형 곡선이 아니라, 전기이중층에 의한 충방전 곡선과 redox에 의한 산화 환원을 같이 나타났음을 보여주고 있다.

$V_2O_5$ -flyash-AC 전극의 충방전 하기 전과 1mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 0 ~ 3V 전압영역으로 충방

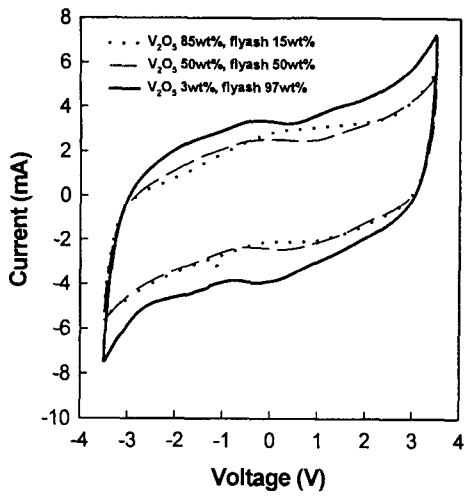


Fig. 2 Cyclic voltammograms of  $V_2O_5$ -flyash-AC composite electrodes with 23PVDFLiClO<sub>4</sub>-PC<sub>10</sub>EC<sub>10</sub> at 20mV/sec as a function of voltage range.

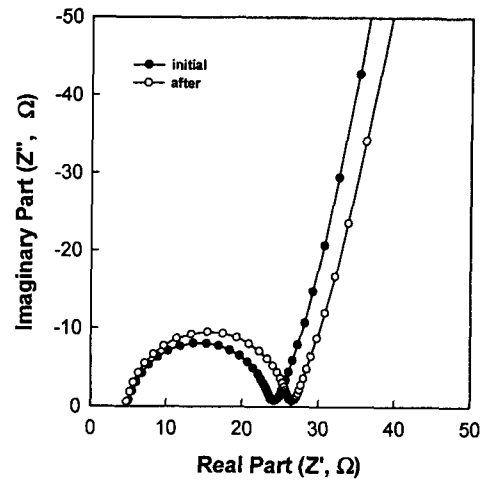


Fig. 4 Impedance spectra of  $V_2O_5$ -flyash-AC composite electrode with 23PVDFLiClO<sub>4</sub>-PC<sub>10</sub>EC<sub>10</sub> at 1mA/cm<sup>2</sup>

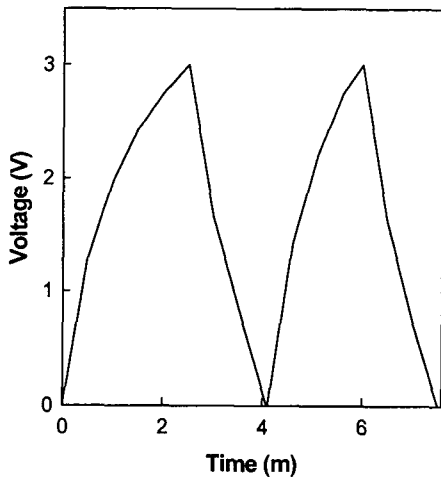


Fig. 3 Charge/Discharge curves of  $V_2O_5$ -flysh-AC composite electrodes with 23PVDFLiClO<sub>4</sub>-PC<sub>10</sub>EC<sub>10</sub> at 1mA/cm<sup>2</sup>.

전 후에 50mV를 인가하였을 때, 10mHz ~ 2MHz 주파수 영역에서 AC Impedance를 측정된 것을 그림 4에 나타내었다. 충방전 실험을 하기 전에는 cell 내부의 저항은 24Ω이었고, 1mA/cm<sup>2</sup>전류밀도로 0~3V 충방전 실험 후에는 26Ω으로써 대체적으로 cell 저항의 변화가 미세하였다.

$V_2O_5$ -flysh-AC 전극과 23PVDFLiClO<sub>4</sub>PC<sub>10</sub>EC<sub>10</sub>의 고분자 전해질로 제조한 cell의 전류밀도 0.5mA/cm<sup>2</sup>, 0 ~ 3V 전압영역에 방전용량을 그림 5에 나타냈다. Cyclic voltammogram에서 예상했듯이  $V_2O_5$  3wt%, flyash 97wt%에 AC를 첨가하여 제조한 전극이 18.6F/g으로 가장 큰 용량을 보였다. 이는 활성카본과 카본 계열의 flyash의 고 표면적 때문에 많은 용량을 가진 것으로 생각된다.

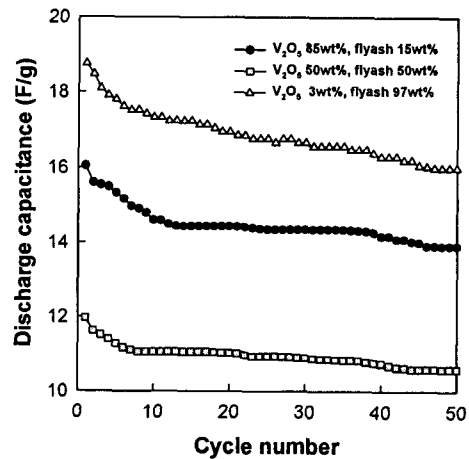


Fig. 5 Discharge capacitance of  $V_2O_5$ -flyash-AC composite cells as a function of current density. (0.5mA/cm<sup>2</sup>)

그림 6은  $V_2O_5$ -flyash-AC 전극으로 구성된 cell로 전류밀도  $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ , 전압영역  $0 \sim 3\text{V}$ 에서 충방전한 실험의 결과를 나타낸 것이다. 마찬가지로,  $V_2O_5$  3wt%, flyash 97wt%,에 AC를 첨가하여 제조한 전극이  $18.2\text{F}/\text{g}$ 으로 가장 큰 용량을 보였다.

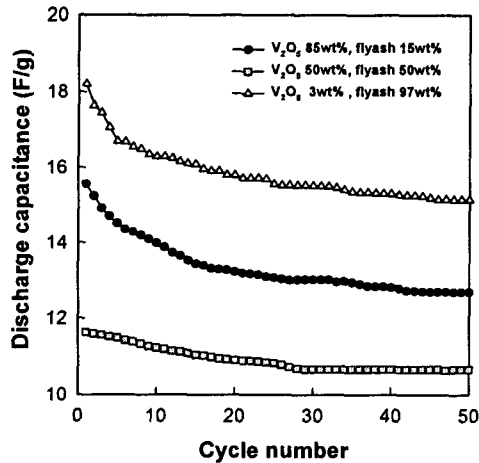


Fig. 6 Discharge capacitance of  $V_2O_5$ -flyash-AC composite cells as a function of current density. ( $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ )

#### 4. 결론

본 연구에서 열처리한  $V_2O_5$ -flyash에 AC를 composite하여 제조한 전극과 23PVDFLiClO<sub>4</sub>-PC<sub>10</sub>EC<sub>10</sub>를 사용하여 제조하여 cell을 구성한 후 전기 화학적 특성, 충방전 특성, AC Impedance 특성을 연구한 결과를 요약하면 아래와 같다.

- 1)  $V_2O_5$ -flyash-AC composite 전극을 사용한 cyclic voltammetry 측정결과 주사 속도  $10\text{mV}/\text{sec}$ ,  $20\text{mV}/\text{sec}$  모두  $V_2O_5$ -flyash의 3: 97 비율이 가장 큰 전기량을 나타냈다.
- 2) 3 :97 비율의  $V_2O_5$ -flyash-AC 전극은 초기  $24\Omega$ 이었고, 충방전 후  $26\Omega$ 이었으며, cell의 내부저항의 변화는 미세하였다.
- 3) 3 : 97비율의  $V_2O_5$ -flyash-AC composite 전극은 전류밀도  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 초기  $18.6\text{F}/\text{g}$ 으로 가장 컸으며 전류밀도  $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 초기  $18.2\text{F}/\text{g}$ 으로 가장 큰 용량을 나타냈고 supercapacitor용 전극으로 사용 가능성을 확인하였다.

#### 참고 문헌

- [1]. L. Bonnefoi, P. Simon, J.F. Fauvarque, C. Sarrazin, A. Dugast, "Electrode optimisation for carbon power supercapacitor", Journal of Power Sources, 80 pp. 149-155, 1999.
- [2]. Deyang Qu, Hang Shi, "Studies of activated carbons used in double-layer capacitors", Journal of power Source 74, pp. 99-107, 1998.
- [3]. Hiroyuki Nakagawa, Atsushi Shudo, and Koichi Miura. Journal of The Electrochemical Society, 147, (1), pp. 38-42, 2000.
- [4]. Hee Y. LEE and J. B. Goodenough, "Supercapacitor Behavior with KCL Electrolyte", Journal of Solid State Chemistry 144, pp. 220-223, 1999.