

Supercapacitor용 LiCoO₂+Activated Carbon 전극의 전기화학적 특성

전민제, 김익준, 이선영, 김현수, 임영택*, 이상현*, 이문배* 오대회**
한국전기연구원, 코칩(주)*, 부경대학교**

Electrochemical Characteristics of LiCoO₂+Activated Carbon Electrode for Supercapacitor

Min-Je Jeon, Sun-Young Lee, Ick-Jun Kim, Hyun-Su Kim, Young-Tek Im*, Sang-Hyun Le*, Moon-Bae Lee*,
Dae-Hee Oh**

Korea Electrotechnology Research Institute, Korchip INC*, Pukyong National University**

Abstract : This study shows the effect of addition of LiCoO₂, with different milling time ranging from 0, 30, 200 hours, to the activated carbon electrode. Test cells consisting of activated carbon (100-X%) and LiCoO₂ (X%) were made (where X=10, 20, and 40). Test cells with varying concentrations of LiCoO₂ which differ in the milling time showed improved specific capacity compare with the cells fabricated using activated carbon alone. The enhanced capacity may be caused due to the addition of LiCoO₂ powders at varying concentration. An improved ESR value obtained may be caused by the smaller particle size of LiCoO₂. It was concluded that finer the particle size higher will be the efficiency.

Key Words : Supercapacitor, Specific capacity, Electrode, Activated carbon

1. 서론

높은 비표면적의 활성탄소전극과 전해액 사이의 계면에서 전하의 물리적인 흡-탈착에 의해 에너지를 저장하는 전기 이중층 커패시터는 배터리에 비하여 우수한 사이클 수명과 높은 출력밀도를 가지는 반면에 에너지밀도는 6Wh/kg로 낮아 여러 분야에 사용하는데 어려움이 있다. 본 연구에서는 전기이중층 커패시터의 낮은 에너지 밀도를 향상시킬 목적으로 기존의 활성탄소 전극에 상대적으로 비용량이 많은 LiCoO₂를 첨가하고, 이때 LiCoO₂의 첨가량에 따른 전기화학적 특성을 조사하고 수명특성과 전극충진밀도의 개선을 위해 LiCoO₂의 각 함량별 ball milling 처리를 통하여 활물질 입자크기의 기여도를 실험하였다.

2. 실험

2-1. 전극의 제조.

양극으로 사용되는 activated carbon+LiCoO₂ 혼합전극의 구성은 활물질로는 MSP-20 (비표면적 : 2000m²/g, Kansai Coke & Chemicals Co.)과 LiCoO₂(5 μ m), 바인더로는 Polytetrafluoroethylene 60% emulsion (이하 PTFE)를 사용하였으며, 도전재는 SPB (Super P Black, MMM Carbon)를 사용하였다. 먼저, 활물질 : 도전재 : 바인더 = 90 : 5 : 5 wt. %로 구성하고 활물질의 혼합물 구성비는 MSP-20(100-X) : LiCoO₂(X), X=0,10,20,40 %로 하였다. 그리고 각 함량에서 LiCoO₂의 밀링시간을 Y(Y=0,30,200hr)로 하였다. 이들을 용매와 함께 2000rpm

으로 고속교반한 후 100 $^{\circ}$ C로 overnight하여 건조하여 용매를 제거한 후, 적당량의 I.P.A. (Iso Propyl Alcohol)와 함께 Roll Press로 반복 니딩 (Kneading)하여 특정 두께의 sheet 전극을 제조하였다. Sheet 전극은 120 $^{\circ}$ C의 진공건조기에서 overnight하여 건조시키고, 14 ϕ 로 재단하여 전해액 (LiPF₆ in EC/DMC 1/1 by Vol.)을 함침시켜 coin cell을 조립했다. 각 cell은 dew point가 -60 $^{\circ}$ C 이하인 dry box에서 제조하였다.

그림 1.은 전극 제조공정에 관한 모식도이다.

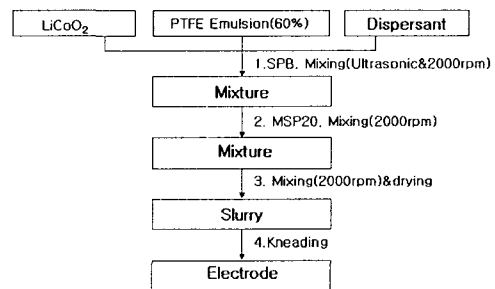


그림 1. 전극 제조 공정.

2-2. 충방전 실험 및 특성분석

충 방전 실험은 충방전 시험기(MACCOR, 모델명 MC-4)를 이용하여 정전류법으로 행하였다. 구동전압은 3-4.2V, 충 방전 전류는 0.1C로 측정하였다. Cell의 저항은 교류임피던스로 측정하였다.

3.결과 및 고찰

그림 2.에서 MSP-20에 LiCoO₂를 구성별로 첨가한 전극을 사용하여 제조한 coin cell을 0.1C의 전류로 충·방전할 때 조성별 cell의 Voltage와 방전시 비용량의 관계를 나타냈다.

MSP-20만으로 구성된 전극은 선형적 변화로부터 전형적인 전기이중층 거동을 보이고 LiCoO₂의 함량이 증가함에 따라 약 4.2V~3.6V 범위내에서 전기이중층 커패시터의 특성과 이온들의 intercalation, de-intercalation 특성이 복합된 거동을 나타냈다. 이때의 LiCoO₂의 함량별 비축전용량은 그림 2.에 나타냈다.

그림 2.에서 보는바와 같이 LiCoO₂함량 증가와 비례하여 비축전용량이 증가했다.

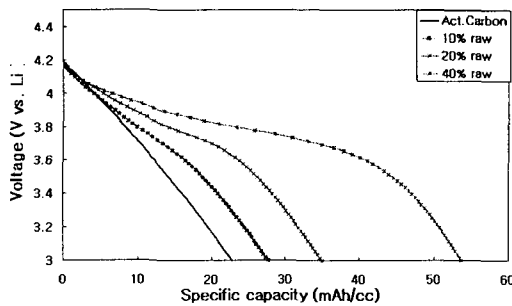


그림2. LiCoO₂함량에 따른 비정전용량

그림3.는 ball milling을 통해 입자크기를 제어하고 그에 따른 수명특성의 보완 효과를 AC impedance를 통해 알아본 실험이다. 보는바와 같이 LiCoO₂ 함량이 동일할 때 milling 시간에 따라 저항이 작아짐을 알 수 있었다.

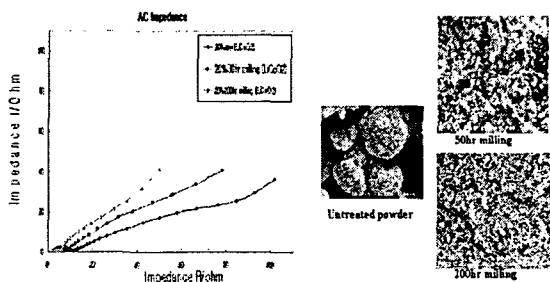


그림3. LiCoO₂ ball milling 시간에 따른 AC impedance 와 SEM 관찰

그림.4 는 LiCoO₂ 20%의 함량에 따른 cycle test시 비축전용량 변화에 관한 그래프이다. 초기에는 LiCoO₂함량비가 높을수록 큰 용량값을 나타내다가 100cycle 이후에도 Act.Carbon만을 단독으로 사용한 cell에 비하여 높은 비용량 값을 나타냈지만 용량유지율은 10%함량을 제외하고는 초기값에 비해 저하됨을 볼 수 있었다. 이때 나타내는 비용량값은 10%함량에서 가장 높게 나타났다.

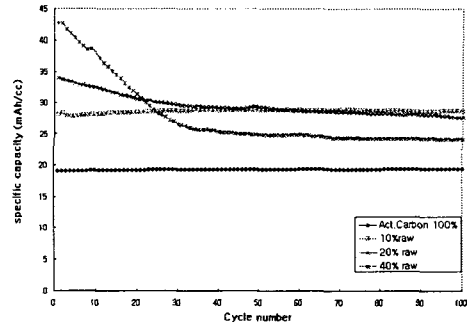


그림4. LiCoO₂ 함량별 cycle test시의 비용량 변화

4.결론

본 연구에서는 Activated carbon을 정극 활물질로 사용하는 전기이중층 Capacitor에 LiCoO₂를 첨가율과 입자크기를 달리하여 첨가할 때 각 조성별로 제조된 Cell이 나타내는 전기화학적 특징을 연구하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

- 1) 방전시 Li 계 전해액에서 activated carbon전극은 전형적인 EDLC(electric double layer capacitor)의 거동을 보이고 LiCoO₂ 함량이 증가함에 따라 4.2~3.6V영역의 비교적 완만한 방전곡선을 보임에 있어서 Li이온들의 삽입·탈리 거동이 나타남을 알 수 있다.
- 2) LiCoO₂함량이 증가함에 비례하여 Act.Carbon만을 사용하였을때와 비교하여 비축전용량이 증가하였다.
- 3) AC impedance 결과에서 LiCoO₂함량이 동일할 때 LiCoO₂의 입자크기가 작을수록 보다 좋은 전도패스를 만들어 저항값이 작아졌다.
- 4) LiCoO₂ 첨가량이 10%일때 Act.Carbon에 비하여 높은 비용량과 유사한 용량유지율을 보여 100사이클 이후 최고의 비축전용량을 나타내어 가장 높은 성능을 보였다.

참고 문헌

- [1] L. Bonnefoi, P. Simon, F. Fauvarque, C. Sarrazin, and A. Dugast, "Electrode compositions for carbon power supercapacitors", J.of Power sources.Vol.80, p.149-155, 1999
- [2]김익준, 이선영, 도철훈, 문성인, "전기이중층 커패시터의 특성에 미치는 혼성 도전재의 영향", 전기전자재료학회 논문지, 17권, p. 107, 2004.