

Supercapacitor용 LiMn₂O₄+Activated Carbon 전극의 전기화학적 특성

전민제, 이선영, 김익준, 문성인, 임영택*, 이상현*, 이문배*
한국전기연구원, 코칩(주).*

Electrochemical Characteristics of LiMn₂O₄+Activated Carbon Electrode for Supercapacitor

Min-Je Jeon, Sun-Young Lee, Ick-Jun Kim, Seong-in Moon, Young-Tek Im, Sang-Hyun Lee, Moon-Bae Lee
Korea Electrotechnology Research Institute, Korchip INC

Abstract : This research which it sees adds LiMn₂O₄ in the activated carbon electrode the test against the effect which it follows is.

Test cells, which were fabricated with active mass composite consisted of (100-X)% of MSP-20 and (X)% of LiMn₂O₄ (X=20,40,60,80,100), exhibits the better specific capacitance than those of the cells fabricated with single active mass that is MSP-20. The enhanced properties of composite active mass could be caused by capability of LiMn₂O₄ powders. But the resistance was increase by proportionate in LiMn₂O₄ addition and when mixture ratio of the activated carbon and the LiMn₂O₄ being similar, to be low rather to the after where had become the maximum it came

Key Words : Supercapacitor, Specific capacitance, 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 LiMn₂O₄를 첨가하고, 이때 LiMn₂O₄의 함량별 증가를 통해 그 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 전극의 제조.

양극으로 사용되는 activated carbon+LiMn₂O₄ 혼합전극의 구성은 활물질로는 MSP-20 (비표면적 : 2000m²/g, Kansai Coke & Chemicals Co.)과 LiMn₂O₄(5 μ m), 바인더로는 Polytetrafluoroethylene 60% emulsion (이하 PTFE)를 사용하였으며, 도전재는 SPB (Super P Black, MMM Carbon)을 사용하였다. 먼저, 활물질 : 도전재 : 바인더 = 90 : 5 : 5 wt. %로 구성하고 활물질의 혼합물 구성비는 MSP-20(100-X) : LiMn₂O₄(X), X=20,40,60,80,100 %로 하였다. 이들을 용매와 함께 2000rpm으로 고속교반한 후 100 ^\circ C로 overnight하여 건조하여 용매를 제거한 후, 적당량의 I.P.A. (Iso Propyl Alcohol)와 함께 Roll Press로 반

복 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.

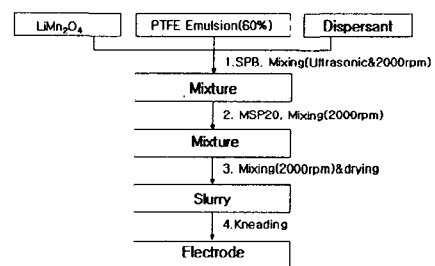


그림 1. 전극 제조 공정.

2-2. 충방전 실험 및 특성분석

충 방전 실험은 충방전 시험기(MACCOR, 모델명 MC-4)를 이용하여 정전류법으로 행하였다. 구동전압은 3-4.3V, 전류밀도는 0.25mA/Cm²로 측정하였다.

Cell의 저항은 교류임피던스로 1KHz에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2. 는 MSP-20에 LiMn₂O₄을 구성별로 첨가한 전극을 사용하여 제조한 coin cell을 0.25mA/cm²의 전류밀도로 충·방전할 때 조성별 각 cell의 방전전압 Profile을 나타낸다.

MSP-20만으로 구성된 전극은 선형적 변화로부터 전형적인 전기이중층 거동을 보이고 LiMn₂O₄의 함량이 증가함에 따라 약 4.2V~3.9V 범위내에서 전기이중층 커패시터의 특성과 이온들의 intercalation, de-intercalation 특성이 복합된 거동을 나타냈다. 이때의 LiMn₂O₄ 함량별 비축전용량은 그림 3. 에 나타났다.

그림 3.에서 보는바와 같이 LiMn₂O₄함량 증가와 비례하여 비축전용량이 증가했다.

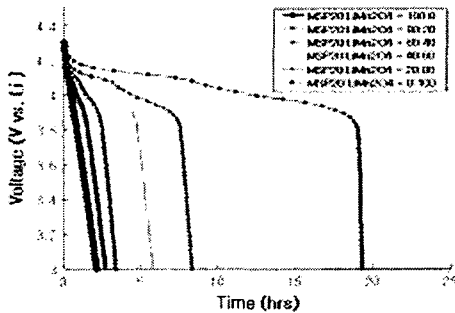


그림 2. MSP20+LiMn₂O₄ 혼합전극의 LiMn₂O₄함량별 시간에 따른 Voltage profile

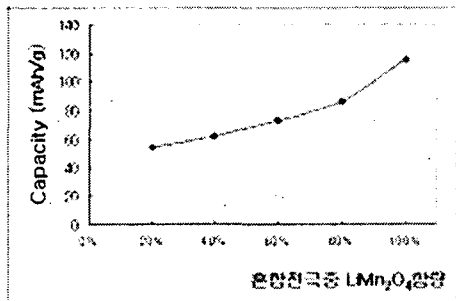


그림 3. MSP20+LiMn₂O₄의 혼합전극으로 제조한 Coin Cell의 비축전용량

그림 4. 는 AC Impedance로 측정된 LiMn₂O₄함량에 따른 각 Coin Cell의 1KHz에서의 저항을 나타낸 것이다. 보는 바와 같이 함량이 증가할수록 저항이 증가하며 MSP-20과 LiMn₂O₄의 함량이 40:60일때 저항이 10.912Ω로 가장 컸으며 순수한 LiMn₂O₄만으로 구성된 전극에서는 1.6548Ω으로 가장 작은 값이 얻어졌다.

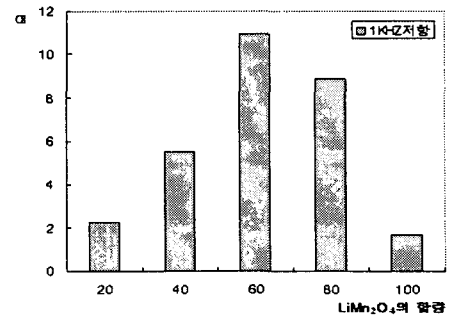


그림 4. 1KHz에서 측정된 저항

4. 결론

본 연구에서는 Activated carbon을 정극 활물질로 사용하는 전기이중층 Capacitor에 LiMn₂O₄를 첨가율을 달리하여 첨가할 때 각 조성별로 제조된 Cell이 나타내는 전기화학적 특성을 연구하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1) 방전시 Li 계 전해액에서 activated carbon전극은 전형적인 EDLC(electric double layer capacitor)의 거동을 보이고 LiMn₂O₄ 함량이 증가함에 따라 4.2~3.9V영역의 비교전 완만한 방전곡선을 보임에 있어서 Li이온들의 삽입탈리 거동이 나타남을 알 수 있다.

2) LiMn₂O₄함량에 비례해서 비축전용량은 20%일때의 52.232mAh/g에서 LiMn₂O₄ 함량에 비례하여 증가하여 LiMn₂O₄첨가율 100%일때는 118.4mAh/g을 나타므로 LiMn₂O₄를 첨가에 따라 비축전용량이 증가함을 알 수 있다.

3) 각 셀의 저항은 MSP-20이 LiMn₂O₄의 함량이 비슷해질 수록 커졌고 40:60의 혼합비율일 때 가장 큰 값을 나타냈다. 정극 활물질이 LiMn₂O₄만으로 구성된 경우 전극활물질의 혼합률이 유사할때와 비교하여 현저히 낮은 저항값을 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] B. E. Conway, "Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy storage", J. Electrochem. Soc., Vol. 138, p. 1539, 1991.
- [3] 김익준, 이선영, 도철훈, 문성인, "전기이중층 커패시터의 특성에 미치는 혼성 도전재의 영향", 전기전자재료학회 논문지, 17권, p. 107, 2004.