

비정질 MnO₂ 전극의 전극두께에 따른 고출력 특성 변화

성우경[†] · 김은실 · 이하영 · 김선욱

아주대학교 분자과학기술학과

(2000년 10월 25일 접수 : 2000년 11월 6일 채택)

High Power Characteristics of Amorphous MnO₂ Electrode by Variation of Electrode Thickness

W. K. Seong[†], E. S. Kim, H. Y. Lee and S. W. Kim

Department of Molecular Science and Technology, Ajou University, Suwon, Kyonggi, 442-380, Korea

(Received October 25, 2000 : Accepted November 6, 2000)

초 록

고출력 전기화학 캐패시터를 위한 전극제조공정으로 screen printing과 doctor blade법이 연구되었다. Screen printing에 의해서 제작된 비정질 MnO₂ 전극으로 측정된 CV (cyclic voltammogram)는 이상적인 캐패시터에 가까운 특성을 보여주었다. 50 mV/s의 scan rate에서의 CV로부터 계산된 비용량은 140 μm, 24 μm, 3 μm의 전극두께에 대해서 각각 5.8 F/g과, 81.8 F/g, 172.0 F/g의 값을 나타내었다. Screen printing 전극에서의 MnO₂ 활물질의 이용율을 100% 하였을 때, paste와 doctor blade법의 이용율은 각각 3.4%와 47.6%이었다. Screen printing은 고출력 응용을 위한 얇은 전극의 코팅 방법으로 우수한 특성을 보였다.

Abstract : Screen-printing and doctor blade method were investigated and proposed as an electrode coating process for high power capacitor. CV measured from the amorphous MnO₂ electrode prepared by screen-printing shows closer to ideal capacitor characteristics. Specific capacitances calculated from CVs with potential scan rate of 50 mV/s were 5.8, 81.8, and 172.0 F/g for electrode thickness of 140 μm, 24 μm, and 3 μm, respectively. Assumed that utilization of active MnO₂ in electrode of screen-printing is 100%, those were 3.4% in one of paste method and 47.6% in one of doctor blade method. The screen-printing can be good technique to coat thin film on current collector for high power application.

Key words : Electrode coating, Screen-printing, Manganese oxide, Pseudo-capacitance, Electrochemical capacitor

1. 서 론

최근에 전기자동차, hybrid 전기자동차 등의 자동차산업과 위성통신 휴대전화 등의 정보통신산업에서 이차전지의 부하 조정용 캐패시터로 사용하기 위해 전기화학 캐패시터가 많이 연구되고 있다.^{1,2)} 현재 주로 연구되고 있는 전기화학 캐패시터에는 고 표면적 탄소전극의 전기이중층을 이용한 전기이중층 캐패시터와 산화물, 질화물 등을 이용한 pseudocapacitor가 있다.

이중에서 RuO₂로 대표되는 산화물 pseudocapacitor는 전기이중층 캐패시터보다 더 우수한 성능을 구현할 수 있는 차세대 전기화학 캐패시터로 주목 받고 있다. 그렇지만 이 RuO₂ 산화물 pseudocapacitor는 Conway^{3,5)}에 의해서 그 특성이 발표된 지 수십년이 지났고 많은 연구개발이 진행되어 왔지만 상업화에 성공하지 못하였다. 그 이유는 ruthenium 원료 가격이 매우 비싸고 전해질로 황산을 사용함으로써 셀 제작비가 높기 때문

이다.

이러한 RuO₂ 산화물 pseudocapacitor의 문제점을 해결하기 위해서 Lee와 Goodenough⁶⁾는 저가의 비정질 MnO₂ 전극재료와 KCl의 부식성이 적은 전해질을 사용한 pseudocapacitor를 발표하였고 그 전극재료의 비용량이 200 F/g임을 보고하였다. 그리고 지금까지 pseudocapacitor를 연구하기 위해서 주로 사용한 전극 제조 방법은 산화물과 도전제, 바인더 등으로 paste를 만든 후 집전체에 압착하여 붙이는 paste법이다. 그렇지만 비정질 MnO₂ 전극재료로 고출력 pseudocapacitor를 개발하기 위해서는 전극저항이 큰 paste법이 아닌 다른 공정으로 전극을 제작하여 전극저항을 낮추어야 한다. 왜냐하면 전기자동차, 위성통신용 휴대전화 등의 이차전지 부하조정용으로 MnO₂ pseudocapacitor를 사용하기 위해서는 전극저항이 낮아야 고출력을 낼 수 있기 때문이다.

본 논문에서는 비정질 MnO₂ pseudocapacitor의 전극저항을 낮추기 위한 전극제조공정으로 doctor blade법과 screen printing을 제안하였으며, 기존의 paste법으로 제조한 전극과 전

[†]E-mail : wkseong@iae.re.kr

기화학적 특성을 비교하였다. 일반적으로 paste법을 사용하는 경우에 전극 두께는 100 μm 이상이며 doctor blade법의 경우에는 그 두께는 수십 μm 이다. 그 이유는 paste법은 xmet에 paste를 프레스로 압착시키고 doctor blade법은 blade gap에 slurry를 통과시키는 제조공정의 차이 때문이다. 수십 μm 에서 수백 μm 정도의 두께를 갖는 전극을 이용하는 전지와 캐패시터 산업에서는 paste법과 doctor blade법을 사용하고 있다. 이러한 전지와 캐패시터 산업에서는 큰 에너지 밀도와 용량을 구현하기 위해서 일반적으로 paste법과 doctor blade법을 사용한다. 그렇지만 큰 용량보다는 높은 출력을 요구하는 부하조정용 캐패시터의 제작에는 10 μm 이하의 두께로 코팅이 가능한 screen printing 제조공정이 효과적으로 전극 제작에 사용될 수 있을 것으로 판단하고 이 공정으로 셀을 제작하여 성능을 평가하였다.

2. 실험

0.17M KMnO_4 240 ml 수용액과 0.15M $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 400 ml 수용액을 혼합하여 3시간 동안 교반시켜 Mn(II) 이온과 Mn(VII) 이온의 반응에 의해서 Mn(IV) 이온을 합성하였다. Mn(IV) 이온이 합성됨에 따라서 어두운 갈색의 MnO_2 분말이 침전되었고, 반응 후 잔존하는 K^+ 이온과 CH_3COO 를 제거하기 위해서 이 침전물을 여러번 세척한 후에 여과시켰다. 여과된 침전물을 50°C에서 건조하여 비정질 MnO_2 전극재료를 제조하였다. X-ray diffractometer, BET analyzer, particle size analyzer를 사용하여 제조된 MnO_2 분말의 결정성, 비표면적, 입자크기 및 분포 등을 분석하였다.

전극제조 공정으로는 페이스트법, 닥터 블레이드 코팅, 스크린 프린팅의 세 가지 방법을 이용하였다. 우선 제조된 MnO_2 분말과 도전재, 바인더를 용매와 함께 잘 혼합하여 점도를 조정하였다. 도전재는 carbon black (MMM Carbon Co., Super-P)을 바인더로는 PTFE, PVDF 등을 사용하였고 점도 조정용 용매로는 물, NMP 등을 사용하였다. MnO_2 분말과 도전재, 바인더, 용매의 혼합을 위해서 12시간 동안 불밀링하였다.

페이스트법으로 전극 제조시에는 끈적끈적한 정도의 점도를 갖는 페이스트를 준비한 후에 티타늄 집전체에 핸드 롤 프레스로 이 페이스트를 압착하였다. 페이스트와 집전체 계면에서의 바인더 결합력을 증가시키기 위해서 핫 플레이트 프레스로 300°C에서 900 lbs 압력으로 압착하였다. 닥터 블레이드 코팅법에서는 용매로 슬러리의 점도를 1,000 cps 정도로 조정하고 90 μm 갭을 갖는 블레이드를 이용하여 느린 속도로 티타늄 호일 위에 코팅하였다. 슬러리가 코팅된 티타늄 호일을 50°C 오븐에서 3시간 넣어 용매를 건조시켰다. 용매를 완전히 건조시킨 전극의 바인더 결합력을 증가시키기 위해서 핫 플레이트 프레스로 140°C에서 900 lbs 압력으로 압착하였다. 마지막으로 스크린 프린팅에서는 200,000 cps 정도로 점도를 조정한 후에 100 μm 두께의 스크린으로 티타늄 호일에 프린팅하였다. 용매를 건조시키기 위해서 프린팅된 전극을 50°C 오븐에서 3시간 120°C 오븐에서 1시간 동안 넣어 두었다.

Half cell 테스트를 위한 전극의 크기는 1 cm \times 1 cm로 하였으며 single cell 제작을 위한 전극의 크기는 3 cm \times 3 cm로 동일하게 하였다. Single cell의 구조는 양극과 음극 전극 사이에 폴리프로필렌/폴리에틸렌 세퍼레이터 (Celgard 3501)를 두었으며 패키징은 PET 폴리머 필름과 접착성 개스킷을 사용하였다. 전해질은 1M KCl 수용액을 사용하였으며 집전체로는 100 μm 두께의 titanium 금속 호일을 사용하였다. 모든 half cell test에서 Ag/AgCl 전극과 platinum mesh를 기준전극과 상대전극으로 각각 사용하였다.

Cyclic voltammetry 분석은 M270 소프트웨어로 구동하는 EG&G Princeton Applied Research M273 potentiostat/galvanostat를 사용하였다. 전극의 용량은 이 소프트웨어를 이용하여 CVs에서의 면적을 적분하여 평가하였다. 그리고, impedance analyzer(Zahner IM6)를 사용하여 impedance 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

KMnO_4 수용액과 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 수용액을 혼합하면 수용액 중에서 Mn(II) 이온과 Mn(VII) 이온이 반응하여 Mn(IV) 이온이 합성되었고 어두운 갈색의 MnO_2 미분말이 침전되었다. 이때 침전된 MnO_2 미분말은 Mn(II) 이온과 Mn(VII) 이온의 반응속도가 매우 빠르기 때문에 결정상을 형성하지 못하고 비정질상의 아주 작은 미립자가 형성되었다. Figure 1의 X-ray powder diffraction pattern으로부터 합성된 MnO_2 미분말이 비정질상을 확인할 수 있었으며, 이 비정질상의 MnO_2 미분말은 500°C에서 2 시간 열처리하면 alpha phase 결정상으로 바뀔 수 있었다. BET와 PSA 분석결과 제조된 MnO_2 미분말의 비표면적이 264 m^2/g 이었으며, Figure 2의 PSA 분석 결과는 응집된 이차입자 평균크기가 9.7 μm 임을 보여준다. 또한 이 미분말의 밀도를 He를 이용한 Gas Pycnometer를 이용하여 측정된 결과 3.07 g/cm^3 값을 갖는다. 이 값은 결정상 MnO_2 분말 5.03 g/cm^3 값⁷⁾과 비교하면 상당히 작음을 알 수

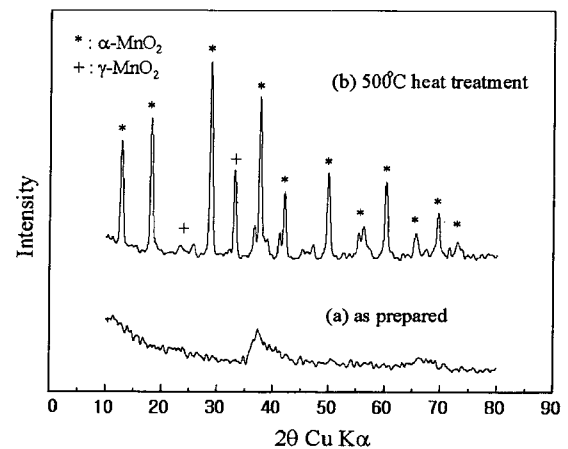


Fig. 1. XRD patterns of a prepared MnO_2 powder; (a) as prepared, (b) heat treated at 500°C

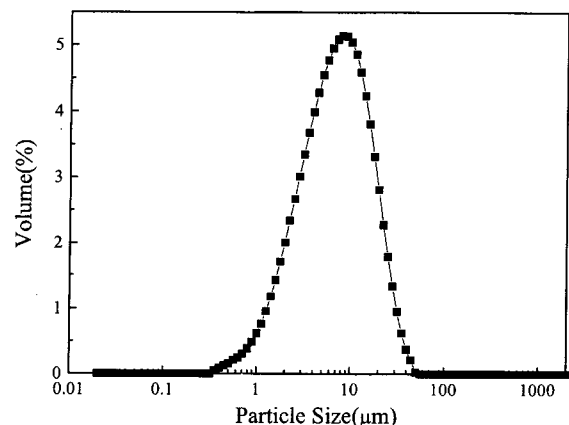


Fig. 2. PSA data of a prepared MnO_2 powder.

있었다. 따라서 제조된 비정질 MnO₂ 미분말은 기공율이 매우 큰 loose한 구조를 갖고 있다고 판단된다. 이러한 loose한 구조는 산화물 전극을 캐패시터 전극으로 사용할 때에 용량을 크게 하는 효과가 있음을 비정질 ruthenium 산화물 전극의 연구에서 보고되었다.⁸⁻¹⁰⁾

전극을 제작하는 과정에서 집전체와 전극층을 결합시키는 coating공정은 일반적으로 전극물질을 결합제와 혼합하여 높은 점도의 paste를 제조한 후 metal xmet과 같이 표면의 접착성을 증대시킨 집전체에 pressing을 통해 물리적으로 압착시키는 방법인 paste method, 다소 낮은 점도의 슬러리를 제조하여 일정한 두께를 유지시켜주는 guard를 통과시켜 코팅하는 방법인 doctor blade, 그리고 pattern으로 형성된 작은 구멍을 통해 압착하여 통과시키는 screen printing법이 많이 사용된다. 물론 electroplating, electroless plating, pyrolysis등의 방법도 알려져 있으나 일반적이라고는 할 수 없다. Figure 3은 위의 세 가지 방법으로 제작한 전극의 CVs를 비교하고 있다.

Ag/AgCl 전극을 기준으로 하여 0에서 1 V의 범위에서 50 mV/s의 potential scan rate로 측정하였다. Paste 방법으로 제작한 전극이 50 mV/s scan rate에서는 우수한 capacitor behavior를 보이지 않고 있다(Figure 3a). 50 mV/s에서는 paste, doctor blade, screen printing의 순서로 더 rectangular 모양을 갖는다. 이상적인 캐패시터의 경우 정확한 rectangular 모양을 가지므로 paste, doctor blade, screen printing의 순서로 더 좋은 capacitor behavior를 보여줄 수 있다. Table 1에 50 mV/s CVs를 사용하여 계산한 전극용량과 전극의 두께를 정리하였다. 여기서 capacitance density는 전극의 단위 면적당 용량이며 specific capacitance는 MnO₂ 활물질의 g당 용량을 편의상 구별하여 나타내었다.

전기화학 캐패시터의 중요한 특성인 CV에서의 rectangularity, 즉 주사전압범위 말단에서의 빠른 전류반응속도는 pseudo-capacitance를 유발하는 faradaic reaction의 반응상수와 직접적인 연관이 있다. 비정질 MnO₂ 전극에 대한 전하 저장 메커니즘은 망간 산화물과 K⁺ 이온 사이에서의 빠른 표면 산화환원반응으로 설명되고 있으며, 그 반응은 다음과 같이 표현된다.



동일한 온도이고 활물질인 비정질 MnO₂의 표면에서 활성이온의 농도가 충분하다고 가정하면, 반응상수에 영향을 미치는 인자는 전자의 흐름으로 국한된다. Carbon을 첨가하지 않은 전극에서는 비정질 MnO₂의 표면 또는 bulk를 통해서 faradaic reaction이 일어나는 active site까지 전자의 흐름이 이어져야 한다. 그러나 비정질 MnO₂의 전기전도도가 크지 않기 때문에 집전체와 가까운 영역만이 faradaic reaction의 active site로 작용할 수 있을 것으로 생각되고, 더욱이 집전체와의 거리가 증가할수록 느린 전자흐름속도로 인해 faradaic reaction의 응답속도가 느려질 것으로 판단된다. 다시 말해서 반응이 일어날 수 있는 영역이라 하더라도 충분한 전기전도도를 갖는 영역이 아닌 경우에는 전자전달흐름의 속도가 느리기 때문에 반응 상수가 작게 되어 빠른 전류반응속도를 확보할 수 없게 된다. Kinetically

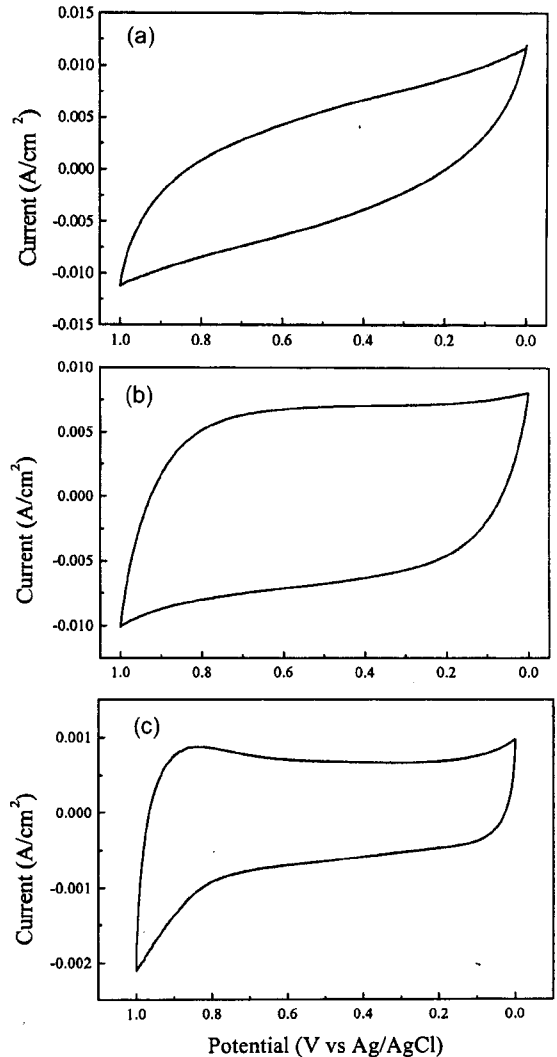


Fig. 3. Cyclic voltammograms of various MnO₂ electrodes that were fabricated by the three different methods: (a) paste, (b) doctor blade, (c) screen printing.

irreversible한 상황이 되는 것이다.

그러나 carbon이 첨가된 전극은 전혀 다른 상황이라 할 수 있다. Rigid carbon과 비정질 MnO₂ 사이는 point contact를 형성할 것이나, 그로 인한 active site는 contact한 point에만 국한되는 것이 아니라 contact point를 중심으로 한 일정 영역에 이를 것으로 예상된다. 이를 active site area라 규정할 수 있다. 비정질 MnO₂가 낮은 전기전도도를 갖고 있기는 하지만 완전한 절연체는 아니므로 전자의 통로로 사용되는 carbon과의 contact는 일정한 범위에 포함된 비정질 MnO₂의 표면에서 faradaic reaction이 일어날 수 있는 전자전달이 가능할 것으로 생각되기 때문이다. 그러나 active site area 자체가 homogeneous

Table I. The capacitance estimated from cyclic votammogram with scan rate of 50 mV/s and the thickness calculated from the utilization of active MnO₂ in the electrode.

FabricationProcess	ElectrodeThickness (μm)	CapacitanceDensity (mF/cm ²)	Specific Capacitance (F/g)	Electrode Material Effectiveness(%)	Thicknessof Active layer(μm)	Thickness of resitive layer(μm)
Paste	140	87.5	5.83	3.4	5	135
Doctor Blade	24	115	81.8	47.6	11	13
Screen Printing	3	13.7	172	100	3	0

property를 갖는 것으로 생각하기는 어렵다. Contact point로부터의 거리가 멀어질수록 반응속도는 전자이동속도와 비례하여 느려질 것이다. Carbon의 혼합은 실질적으로 active site area를 넓혀주는 효과와 더불어 개별적인 carbon-MnO₂의 contact point에 의해서 형성되는 active site area가 서로 overlap되어, MnO₂ 표면 중 보다 많은 영역에서 전자전달속도를 빠르게 해주기 때문에 pseudocapacitance와 관련한 faradaic reaction의 반응상수를 증가시켜주는 것으로 판단된다. 이처럼 kinetic reversibility가 pseudocapacitance를 유발하는 faradaic reaction의 반응상수와 관련이 있음은 이미 연구된 바 있다.¹¹⁾

본 논문에서는 비정질 MnO₂와 전도성 carbon의 비율을 일정하게 하였으므로 carbon과 비정질 MnO₂ 사이에 형성되는 point contact의 수 및 그로 인해 형성되는 active site area는 동일할 것으로 예상된다. 이는 microscopic 관점에서, 비정질 MnO₂ 하나하나의 표면에서 발생하는 faradaic reaction과 관련한 반응상수는 동일할 것이다. 이러한 추론에 의하면, 카본과 활물질인 비정질 MnO₂의 비율이 동일한 경우에는, 전극의 제작 방법에 관계없이 동일한 성능의 전기화학적 특성을 보여야 함을 의미한다. 그렇다면, 전극제작 방법을 paste, doctor blade, screen printing으로 변화시킴에 따라서 capacitor behavior가 다르게 나타나는 효과는 제작한 전극의 두께에 의한 것임을 예상할 수 있다. 전극의 두께가 커지면 두 가지 이유에서 캐패시터 성능을 저하시킨다. 첫 번째는 두께가 두꺼워짐에 따라서 우선 pseudocapacitance를 구현하는 MnO₂ 표면에서의 산화환원 반응을 일으키기 위해서 K⁺ 이온이 전극물질 pore를 통해서 이동해야 할 경로가 길어진다. 전극반응은 전해질에 존재하는 활성이온인 K⁺이온과 집전체로부터 이동하는 전자가 전극 내에 존재하는 active site area에서 만나는 상황에서만 일어난다. 전극의 두께가 두꺼워진다는 것은 전극의 바깥면과 전해질이 닿아있는 곳의 active site area와 집전체에서 가깝게 존재하는 active site area까지의 거리가 증가함을 의미한다. 이로 인해, 전해질과 겹보기로 닿아있는 전극표면으로부터 active site area까지의 거리와 활성이온의 active site area에서의 activity사이에는 반비례 관계가 성립한다. 따라서 전극/전해질의 물리적 계면과 멀리 떨어져서 존재하는 active site area에서는 상대적으로 느린 반응속도를 보이게 된다. 활성이온의 이동속도에 따라 달라지기는 하지만 빠른 반응속도를 요구한 경우에는 전극의 두께에 따라서는 전체 전극에서 반응이 일어날 수 있지 않을 것으로 예상할 수 있다. 두 번째로는 MnO₂ surface와 titanium 집전체와의 사이의 거리가 멀어지기 때문에 전자들의 흐름을 방해하여 결국 전극저항을 증가시키고 캐패시터 성능 저하를 초래한다. 전자의 흐름은 집전체로부터 시작하여 전극 내에 도전제로 포함되어 있는 카본간의 연결을 통해 활성이온이 전달되는 active site area까지 이어진다. 카본을 통한 전자의 흐름은 전해질을 통한 활성이온의 이동속도에 비해 매우 빠르다. 하지만 카본을 통한 전자흐름에 의한 저항도 캐패시터 전체의 등가저항 (ESR)의 관점에서는 무시할 수 없을 만한 정도이다. 빠른 전극반응이 요구되는 조건에서 전극의 두께가 두꺼운 경우, 활성이온은 전극 두께 전체에 해당하는 거리를 이동할 수 없기 때문에 일정 거리에 존재하는 active site area에 한정하여 pseudocapacitance reaction에 참여할 수 있게 되고, 이때 전자는 dead site layer를 통과하여 active site area까지 이동해야 한다. 이는 전자의 흐름 경로가 길어짐을 의미하는 것으로 ESR을 증대시켜 capacitor의 power를 줄이는 효과를 나타낸다. 또한 전극 자체의 ESR 증가는 IR drop에 의해 인가한 전압과 전극이 실제로 느끼는 전압의 차이를 발생시킨다. 이는 Resistive polarization으로 볼 수 있다. Pseudocapacitance reaction의 관점에서 실제 느끼는 전압

의 감소는 active site area에 충분한 에너지를 인가할 수 없다는 점 때문에 반응상수를 감소시키는 역할을 하며, 이로 인해 CV의 rectangularity의 저하를 유발하는 요인으로 작용할 수 있다.

Figure 4에 9.7 μm 평균입자크기를 갖는 MnO₂ 미분말과 40 nm 평균입자크기를 갖는 carbon 미분말로 구성된 전극의 개략적인 모식도를 보여준다. 여기서 활물질 역할을 하는 상대적으로 큰 MnO₂ 입자들이 도전제 역할을 하는 carbon matrix에 분산되어 있는 형상을 보여준다. 하나의 MnO₂ 입자가 pseudocapacitance를 구현하기 위해서는 electrolyte 쪽에서의 K⁺ 이온 이 농도 차이에 의한 확산과 전압차에 의한 electric migration의 두 가지 구동력에 의해서 carbon 입자 사이로 전달된 후, MnO₂ 입자 표면에서 흡착되고 Mn 이온의 전자수가 4가에서 3가로 변하면서 산화환원 반응을 일으켜야 한다. 이때 동시에 집전체로부터 carbon matrix를 통해서 MnO₂ 입자까지 전자가 전달되어야 한다. 따라서 전극의 두께가 증가함에 따라 K⁺ 이온 transfer path와 전자 transfer path가 길어지게 되며, 주어진 일정 파워 조건 하에서는 transfer time이 제한되기 때문에 전극 물질이 다 사용되지 못하게 된다. 이러한 현상으로부터 전극두께를 MnO₂ 입자가 pseudocapacitance를 구현하는 영역인 using thickness와 그렇지 못하는 resistive thickness로 Figure 4와 같이 구분할 수 있다. High power 캐패시터를 위해서는 고출력 조건에서 resistive thickness가 zero이어야 한다.

세 가지 전극제작방법으로 제작한 전극의 CVs를 MnO₂ 활물질의 무게로 normalized하여 Figure 5에 나타내었다. Figure 5

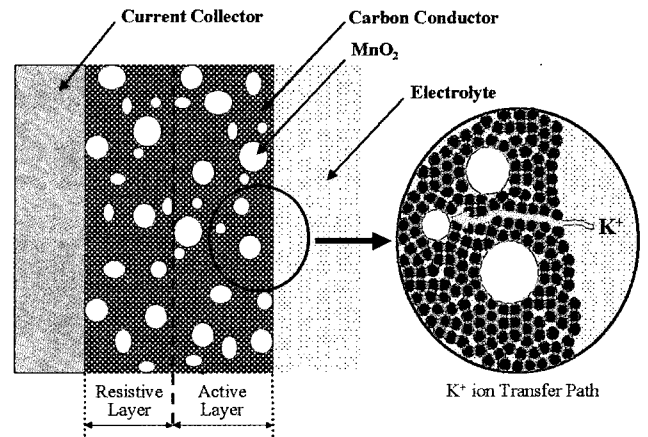


Fig. 4. Schematic diagram of the electrode structure.

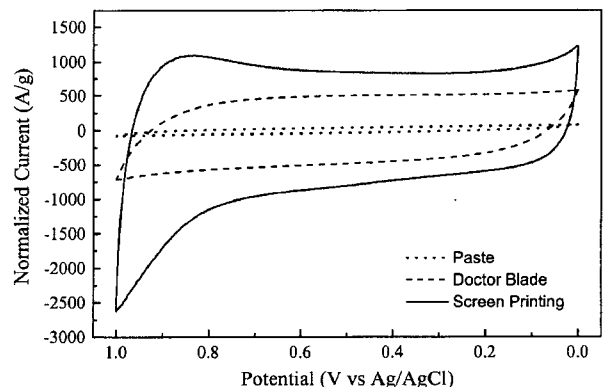


Fig. 5. Cyclic voltammograms of MnO₂ electrodes that were fabricated by the three different methods with normalized current.

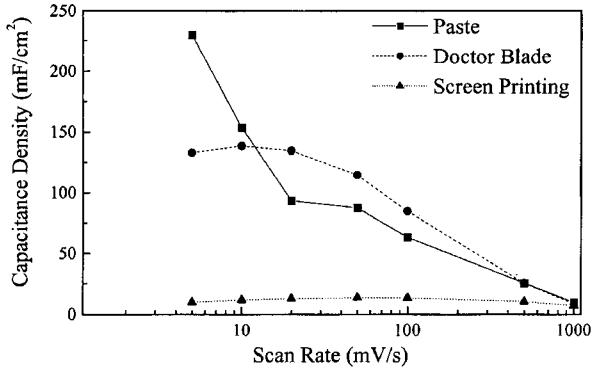


Fig. 6. Capacitance density that were measured using cyclic voltammograms with different potential scan rates.

는 screen printing으로 제작한 전극이 specific capacitance가 가장 큼을 보여주며, 실제 이 50 mV/s scan rate에서의 CV로부터 계산한 specific capacitance는 paste, doctor blade, screen printing 순으로 각각 5.83, 81.8, 172 F/g이다. 이로부터 전극의 두께가 두꺼워지면 MnO₂ 활물질을 위에서 언급한 이유에서 다 활용하지 못함을 확인하였다. Screen printing 전극의 전극물질 사용효율이 100%라고 가정하였을 때 paste는 3.4%, doctor blade는 47.6%로 전극물질 사용효율이 낮다. Screen printing 전극의 전극물질 사용효율이 100%라는 가정은 Figure 6에서 cyclic voltammetry의 scan rate를 증가시켜도 용량이 감소하지 않기 때문에 타당하다고 생각된다. 이 효율로부터 전극두께에서 용량을 구현하는 이용전극두께와 실제 이용되지 못하고 전극 저항 증가를 초래하는 전극저항두께를 계산하여 Table 1에 정리하였다. Doctor blade 전극보다 paste 전극의 전극물질 사용효율이 더 작은 이유는 paste 전극의 전극저항두께가 doctor blade의 그것보다 10배 이상 크기 때문으로 판단된다.

Figure 3에서와 같이 paste 전극에서 우수한 capacitor behavior를 보이지 않는 이유도 앞서 언급한 두 가지의 두께에 의한 효과에 기인한다. 즉, 두꺼운 전극으로 인해 active site area까지 활성이온이 이동해야 하는 거리가 증가하고, 전하이동 거리의 증대로 인한 ESR의 증가와 그로 인한 resistive polarization이 주요한 원인으로 판단된다. 그러므로 전극저항이 증가하면 할수록 using thickness가 작아져서 전극물질 사용효율도 감소하게 된다. 그러므로 고출력 전기화학 캐패시터의 성능을 향상시키기 위해서는 using thickness를 최대화하고 resistive thickness를 최소화해야 한다. Table 1에서 doctor blade 전극두께, using thickness, resistive thickness가 각각 24, 11, 13 μm 이므로 적절한 전극두께는 11과 24 μm 사이에 놓여져야 할 것으로 판단된다. 그렇지만 이 적절한 전극두께는 50 mV/s의 scan rate에 해당하는 평가이며 scan rate가 더 빨라져서 고출력 쪽으로 가면 적절한 전극두께는 더 얇아져야 한다.

일반적으로 고속의 scan rate에서도 rectangular 모양의 CV를 가지면서 scan rate 증가에 따른 용량 감소율이 작아야만 고출력 캐패시터로의 응용 가능성이 높다. 이러한 scan rate 증가에 대한 용량 감소 경향을 세 가지 전극제조방법에 대해서 Figure 6에 나타내었다. 우선 paste 전극은 5 mV/s에서 50 mV/s로 scan rate가 빨라짐에 따라 doctor blade 전극에 비교해서 더 급격히 capacitance density가 감소하고 있다. 50 mV/s 이상의 scan rate에서는 두 전극 모두 scan rate가 증가함에 따라 capacitance density가 계속적으로 감소한다. 반면에 두께가 매우 얇은 screen printing 전극은 scan rate가 증가하여도 capacitance density 감소가 거의 없음을 Figure 6은 보여주고

있다. 이로부터 paste 전극과 같이 전극두께가 두꺼울수록 고속 scan rate에서 전극물질 사용효율이 더 작아짐이 확인된다. 이런 현상 역시 앞서의 두 가지 원인으로 설명할 수 있으나, 높은 scan rate에서의 용량감소는 전해질에서부터 active site area까지 이동하는 활성이온의 낮은 이동속도에 훨씬 의존할 것이다.

이러한 scan rate에 따른 용량 변화 실험결과로부터 10 mV/s 이하의 저출력에 응용되는 전기화학 캐패시터는 paste 전극이 적합함을 알 수 있으며, 이러한 사실은 실제 상용화된 메모리 백업용 전기화학 캐패시터가 예로 될 수 있다. 이 메모리 백업용 전기화학 캐패시터는 몇 일 동안의 아주 긴 시간의 방전을 요구하므로 전극을 paste 방법에 의해서 양산하고 있다. 그렇지만 paste 전극제조방법은 고출력 전기화학 캐패시터에는 적합하지 않은 방법임을 확인 할 수 있다. 50에서 500 mV/s의 중간출력 영역에서는 doctor blade 전극이 유용하게 사용될 수 있으며, 1000 mV/s의 고출력 전기화학 캐패시터에서는 screen printing 전극을 사용해야 전극물질의 효율적 사용에 의한 높은 용량 구현이 가능할 것으로 판단된다.

비정질 MnO₂ 전극을 이용하여 제작된 single cell의 Nyquist plot을 Figure 7에 나타내었다. Open circuit voltage에서 20 mV-amplitude sine-wave 신호로 40 Hz와 100 kHz의 주파수 범위에서 single cell의 complex impedance를 측정하였다. Figure 8의 simple equivalent circuit을 따른다고 가정하면, R₁은 electrolyte의 이온전도도 및 전극 자체의 전기전도도에 의해서 결정되고 R₂는 faradaic reaction인 pseudocapacitance reaction과 관련한 저항을 나타낸다. 따라서 동일한 전해질을 사용하였기 때문에 R₁은 주로 resistive thickness에 의존할 것으로 예상할 수 있으며, R₂는 active site area에서 활성이온의 activity와 resistive polarization에 의한 IR-drop에 의해 결정될 것으로 판단된다. 이 simple equivalent circuit으로 simulation하였을 때 R₁과 R₂ 값은 doctor blade로 제작된 전극의 경우 각각 0.27 Ω

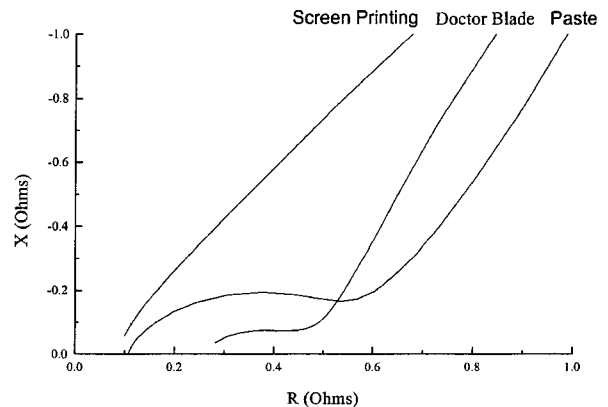


Fig. 7. Nyquist plots of single cells.

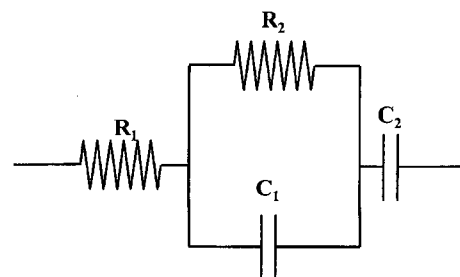


Fig. 8. Simple equivalent circuit for single cell.

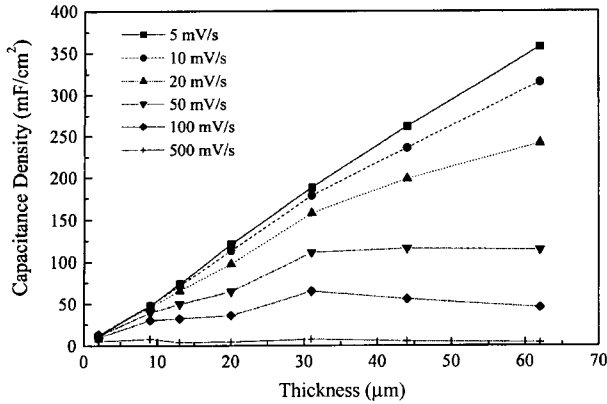


Fig. 9. Capacitance density with electrode thickness.

0.18Ω이고 paste로 제작된 전극의 경우 0.11Ω, 0.49Ω이다. Screen printing으로 제작한 전극은 semicircle이 너무 작고 명확하지 않아 simulation을 할 수 없었지만 R_2 값이 거의 zero에 가까움을 Figure 7로부터 판단할 수 있다. 모든 저항값에서 screen printing으로 제작한 전극이 가장 작은 값을 보인 것은 Table 1에서 정리하였듯이, resistive thickness가 zero인 경우, resistive thickness가 가장 작아서 resistive polarization이 발생하지 않고 active site area에서의 활성이온 activity가 가장 높기 때문이다. 마찬가지로 Doctor blade 전극의 R_2 값이 paste 전극의 그것보다 작은 이유 역시 resistive thickness가 작기 때문이다. 이 결과로부터 screen printing 전극이 전극저항이 매우 작아서 고출력 전기화학 캐패시터로의 응용 가능성이 높음을 다시 확인할 수 있었다.

앞의 전극두께에 따른 실험에서 비정질 MnO_2 와 carbon의 함량 비율은 일정하게 하였지만, 바인더의 종류와 바인더간의 혼합특성의 차이에 대한 캐패시터 성능에 대한 영향을 완전히 배제하지 못하였다. 따라서, 이러한 바인더 특성 차이에 대한 영향을 배제시키고 전극두께에 의한 영향만을 관찰하기 위해서 screen printing 방법만을 사용하여 다중코팅방법으로 여러 가지 전극두께의 전극을 제작하여 캐패시터 용량을 측정하였다. 이 실험 결과로 여러 가지 scan rate에서의 전극두께에 따른 용량 변화를 Figure 9에 나타내었다. 전극의 두께가 10 μm 이하일 때는 반응 속도에 따라서 용량의 변화가 관찰되지 않을지라도 전극의 두께가 두꺼운 경우에는 paste법의 전극에서처럼 potential scan rate에 따라서 용량이 크게 변화하였다. 그러므로, 빠른 반응에 대한 적응력은 코팅방법과 바인더의 특성에 관계 없이 전극의 두께에 크게 의존한다.

4. 결 론

비정질 MnO_2 를 사용한 금속 산화물 pseudocapacitor의 경우, 비정질 MnO_2 의 자체 저항과 도전제로 사용하는 carbon의 저항에 의해서 두께가 두꺼우면 전극저항이 커지고 실제 활물질 MnO_2 의 사용효율이 낮아진다. 그러므로 비정질 MnO_2 전극물질을 사용하여 고출력 전기화학 캐패시터를 제조하기 위해서는 전극의 두께를 적절히 조절하여야 하며, 또한 적당한 두께로 조절할 수 있는 전극제조방법을 적용해야 한다.

High power용 전기화학 캐패시터를 위해서는 전극의 두께를 작게하여 전극저항을 낮추어야 하는 사실을 paste, doctor blade, screen printing의 세가지 방법으로 제작된 전극들의 특성을 비교함으로써 확인하였다. 일정한 power 조건에서 전극두께가 너무 크면 전극저항을 유발하는 resistive thickness가 커져서 전극물질 사용효율이 감소하게 된다.

Paste 전극은 10 mV/s 이하의 저출력에 응용되는 전기화학 캐패시터에는 적합하나, 전극저항이 너무 커서 high power 전기화학 캐패시터의 전극 제조방법으로는 적합하지 않다. 50에서 500 mV/s의 중간 출력 영역에서는 doctor blade 전극이 유용하게 사용될 수 있으며, 1000 mV/s의 고출력 전기화학 캐패시터에서는 screen printing 전극을 사용해야 전극물질의 효율적 사용에 의한 높은 용량을 구현할 수 있다.

참고문헌

1. J. R. Miller, *The Electrochemical Society Proceedings*, Deerfield beach, Florida, **95-29**, 246 (1996).
2. J. R. Miller, *Proceedings of the 7th international seminar on double layer capacitors*, Deerfield beach, Florida, December 8-10 (1997).
3. B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1539 (1991).
4. B. E. Conway, V. Birss, and J. Wojtowicz, *J. Power Sources*, **66**, 1 (1997).
5. B. E. Conway, *The Electrochemical Society Proceedings*, Deerfield beach, Florida, **95-29**, 15 (1996).
6. H. Y. Lee and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chemistry* **144**, 220 (1999).
7. D. R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 4-73, CRC Press, Boca Raton, Florida (1992).
8. J. P. Zheng and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L6 (1995).
9. J. P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2699 (1995).
10. J. P. Zheng and T. R. Jow (US Army) US Patent No. 5, **621** 609 (1997).
11. H. Amgerstein-Kozłowska, J. Klinger, and B. E. Conway, *J. Electroanal. Chem.*, **75**, 45 (1977).