

Supercapacitor용 V_2O_5 Composite의 전압영역에 따른 충방전 특성

Charge/discharge Properties of V_2O_5 Composite with different Voltage range for Supercapacitor

김명산*, 김종욱*, 구할본*, 박복기**

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

Abstract

The purpose of this study is to research and develop V_2O_5 -SP270 composite electrode for supercapacitor. Property of an electrical double layer capacitor depend both on the technique used to prepare the electrode and on the current collector structure. The study is to research that V_2O_5 -carbon composite electrode for supercapacitor with different voltage range. Supercapacitor cell of V_2O_5 -SP270 composite electrode with 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ polymer electrolyte bring out good capacitor performance below 3V. The discharge capacitance of SP270 in 1st cycles was 13F/g at 0.1mA/cm², 3V. We performed cycle voltammogram, charge/discharge property.

Key Words(중요용어) : V_2O_5 , SP270, Supercapacitor, cyclic voltammogram

1. 서론

최근 video camera, microcomputer, cellular phone, microelectronic등의 발달로 portable한 전자 기기의 소형화, 경량화 및 고성능화의 추세에 의해 이들 기기의 전원은 캐패시터 및 2차전지와 같은 고 에너지 밀도의 전원이 요구되고 있으며, 특히 전자 기기는 캐패시터와 같은 짧은 충전시간을 갖는 고에너지 밀도의 집적 에너지 저장 시스템이 요구되고 있다. Supercapacitor는 전해질과 고 다공성 전극의 계면에서 발생하는 전기 이중층의 전하 흡탈착 반응

과 산화환원 반응을 이용한 에너지 저장 시스템으로 이런 요구에 부응할 수 있는 장치이다.¹⁻²⁾

Supercapacitor는 2차 전지에 비해 신뢰성, 내구년 한 면에서 뛰어난 특성을 가지고 있고, 충전 시간이 짧다는 장점을 가지고 있으며, 작동 온도 조건이 -50도에서 +80도로 광범위하고, 충방전 효율이 좋은 특성을 갖고 있다. 현재, 미국, 유럽 및 일본등에서 순 전기자동차 및 혼합형 자동차용 캐패시터의 연구가 진행 중에 있다.

본 연구에서는 고에너지 밀도를 갖는 supercapacitor를 개발하기 위하여 전극물질로 V_2O_5 와 SP270의 혼합비를 달리하여 제조한 V_2O_5 -SP270 composite 전극과 SP270만을 사용하여 제조한 전극, V_2O_5 -SP270과 SP270을 전극으로 supercapacitor를 제조하여 전기화학적 특성, 전압별에 따른 충방전 특성 및 cycle 수명등의 연구를 수행하였다.

* 전남대학교 전기공학과
(광주 광역시 용봉동 전남대학교,
Fax: 062-530-0751
E-mail : 99-95@hanmail.net)

**호원대학교 전기전자정보공학부
(전북 군산시 월하리 호원대학교)

2. 실험

2.1 고분자 전해질의 제조

본 실험에 사용된 고분자 전해질은 PVDF (poly vinyl fluoride)을 PC, EC, 및 LiClO₄ 혼합용액인 PC₁₀EC₁₀LiClO₄에 25wt% 첨가하여 1h 동안 혼합하였다. 이 혼합용액을 90°C에서 15분 정도 casting의 해 heating하여 고분자 필름을 제조하였다. 본 실험은 아르곤 가스 분위기의 dry box에서 행하였다.³⁾

2.2 V₂O₅-SP270 composite 전극의 제조

Composite 전극 활물질로 V₂O₅ 및 SP270 (carbon black)을 혼합하여 사용하였다. V₂O₅에 SP270을 10, 20, 30, 40, 50wt%를 첨가하여 mortar에서 균일하게 혼합한 다음 NMP용매에 용해되어있는 결합제 poly vinylidene fluoride을 5wt%첨가한 후 지름이 5mm인 zirconia ball로써 균일하게 섞었다. 이 용액을 Al foil에 doctor blade casting하여 90°C에서 2시간 건조하고 roll pressing하여 평균 두께 30 μm의 필름으로 제조하고 100°C 12h동안 진공 건조하였다. 제조한 composite 필름은 2×2 cm의 크기로 잘라 사용하였다.

2.3 SP270 전극의 제조

SP270 82wt%를 첨가하여 mortar에서 균일하게 혼합한 다음 NMP용매에 용해되어있는 결합제 poly vinylidene fluoride을 8wt%첨가한 후 지름이 5mm인 zirconia ball로써 균일하게 섞었다. 이 용액을 Al foil에 doctor blade casting,하여 90°C에서 2시간 건조하여 roll pressing하여 평균 두께 30 μm의 필름으로 제조하고 100°C 12h동안 진공 건조하였다. 제조한 composite 필름은 2×2 cm의 크기로 잘라 사용하였다.

2.4 Cyclic voltammogram과 충방전 실험

제조한 V₂O₅-SP270 전극, SP270만으로 제조한 전극 그리고 V₂O₅-SP270와 SP270으로 구성된 전극으로 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 고분자 전해질을 사용하여 cell을 구성한 뒤, 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 Cyclic Voltammety를 20mV/sec로 하여 1V, 2V, 2.5V, 3V, 3.5V의 다양한 전압영역에서 측정하였고 0.1mA/cm²로 1V, 2V, 2.5V, 3V, 3.5V의 전압영역에서 충방전 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

V₂O₅에 SP270의 비율에 따라 제조한 전극의 전류밀도 0.1mA/cm², 0-1V 전압영역에서 방전용량을 그림 1에 나타내었다. SP270이 20wt%가 첨가된 전극이 초기 14.1F/g으로 용량이 가장 높았고, 30사이클에서 8.6F/g으로 용량변화가 안정해졌다.

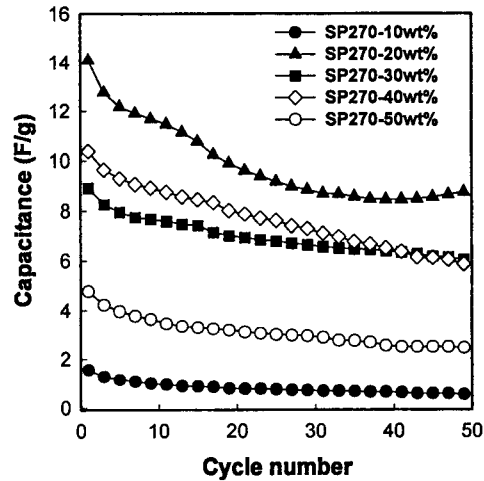


Fig. 1 Discharge capacitance of V₂O₅-SP270 composite cells as a function of addition ratio with SP270.

그림 2는 V₂O₅에 SP270을 20wt% 첨가하여 제조한 cells의 0.1mA/cm², 1mA/cm²의 전류밀도에 따른

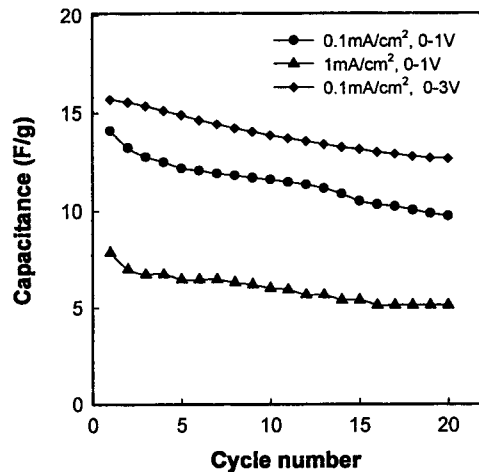


Fig. 2 Discharge capacitance of V₂O₅-SP270 composite cells as a function of current density.

방전용량이다. $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$, 0-3V의 전압영역에서 $15.1\text{F}/\text{g}$ 을 보였다.

그림 3은 V_2O_5 -SP70 (20wt%)로 구성된 cells의 전압영역에 따른 cyclic voltammogram을 나타낸 것이다. 3V까지 전압이 증가할수록 곡선의 크기도 증가하였지만, 3.5V에서는 곡선이 감소하였다. 2V이상에서 V_2O_5 에 Li이 intercalation이 된 것을 보였다.

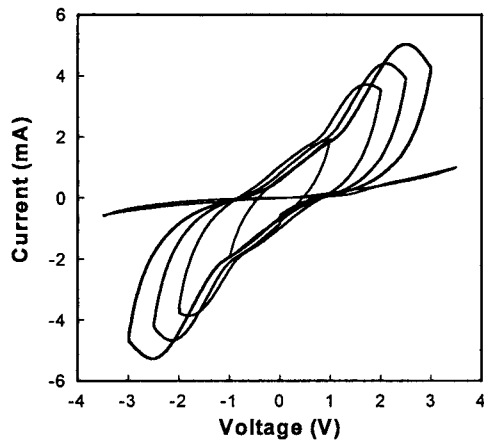


Fig. 3 Cyclic voltammograms of V_2O_5 -SP20 composite electrodes with $25\text{PVDFLiClO}_4\text{-PC}_{10}\text{EC}_{10}$ at $20\text{mV}/\text{sec}$ as a function of voltage range.

그림 4는 SP270만을 사용하여 제조한 supercapacitor cyclic voltammetry이다. 여기에서 3V부터

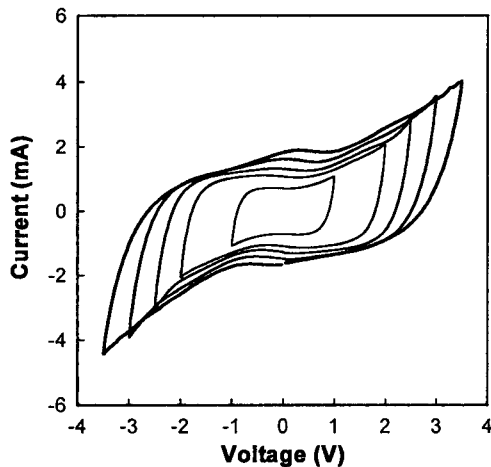


Fig. 4. Cyclic voltammograms of SP270 electrodes with $25\text{PVDFLiClO}_4\text{-PC}_{10}\text{EC}_{10}$ at $20\text{mV}/\text{sec}$ as a function of voltage range..

0V부근에서의 peak는 Li의 intercalation이 일어난 것을 보여준다.

그림 5에서는 SP270으로 제조한 supercapacitor의 각 전압영역에서 cycle에 따른 용량변화를 나타낸 것이다. SP270을 이용하여 구성된 supercapacitor는 0-3V 전압영역에서 초기 $13\text{F}/\text{g}$ 으로 가장 높은 방전용량을 보여준다. 방전용량은 3V 전압까지 증가하지만, 그 이후 3.5V에서 용량이 급격히 감소하였다. 이는 Li이 3.5V에서 Li의 intercalation이 감소되어 용량이 감소한 것으로 생각된다⁴⁾.

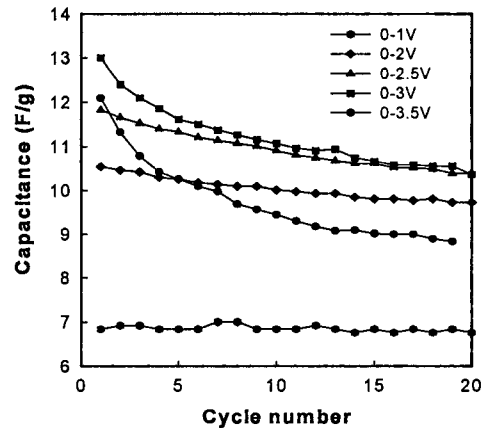


Fig. 5 Discharge capacitance of SP270 cells as a function of voltage range.

그림 6은 V_2O_5 -SP270(20wt%)과 SP270을 사용한 supercapacitor의 cyclic voltammogram을 나타냈다.

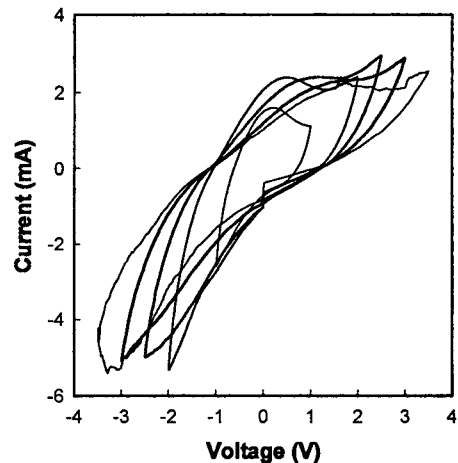


Fig. 6 Cyclic voltammograms of V_2O_5 -SP270 and SP270 electrodes as a function of voltage range.

2V의 전압영역에서 가장 많이 Li이 intercalation 되는 것을 보였다.

그림 7은 V_2O_5 -SP270(20wt%)과 SP270을 사용한 supercapacitor의 전압영역에서 cycle에 따른 방전용량을 나타내었다. 전압영역 2.5V에서 cycle에 따른 안정성이 우수했고, 충방전 특성이 좋았다.

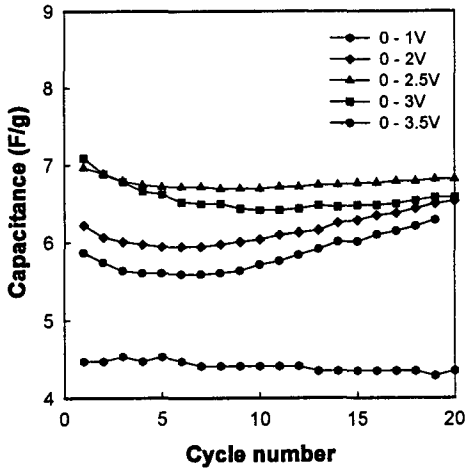


Fig 7 Discharge capacitance of V_2O_5 -SP270 and SP270 electrodes as a function of voltage range..

4. 결 론

본 연구에서 V_2O_5 -SP270 composite 전극을 제조, 고분자 전해질인 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀을 사용하여 cell을 구성한후, 전기화학적 특성, 충방전 특성, cycle 수명등의 특성을 연구한 결과를 요약하면 아래와 같다.

- 1) SP270만을 사용하여 제조한 supercapacitor는 0~3V 영역에서 13F/g으로 가장 높은 용량을 보였다.
- 2) V_2O_5 -SP270 (20wt%) 전극으로 구성된 cell은 0-3V에서 높은 방전용량을 보였다.
- 3) V_2O_5 -SP270 과 SP270으로 이룬 supercapacitor는 0-2.5V에서 초기 7F/g으로 가장 높은 용량을 보였다.
- 4) V_2O_5 -SP270(20wt%)의 supercapacitor가 전압 범

위 3V, 전류밀도 0.1mA/cm²에서 15.1F/g으로 다른 supercapacitor 보다 가장 높은 용량을 보였다.

참고 문헌

- [1]. L. Bonnefoi, P. Simon, J.F. Fauvarque, C. Sarrazin, A. Dugast, "Electrode optimisation for carbon power supercapacitor", Journal of Power Sources, 79 pp37-42, 1999.
- [2]. I. Bispo-Fonseca, J. Aggar, C. Sarrazin, P. Simon, J.F. Fauvarque, "Possible improvements in making carbon electrodes for organic supercapacitor", Journal of Power Sources, 79, pp238-241, 1999.
- [3] Hal-Bon Gu, Jong-Uk Kim, Hee-Woong Song, Gye-Choon Park, and Bok-Kee Park, "Electrochemical Properties of Carbon Composite Electrode with Polymer Electrolyte for Electrical Double layer Capacitor", Electrochimica Acta, Vol. 45, pp1533-1536, 2000.
- [4] Fabrice Coustier, Jason Hill, Boone B. Owens, Stefano Passerini, and willam H. Smyrl, "Doped Vanadium Oxides as Host Materials for Lithium Intercalation", Journal of the Electrochemical Society, 146(4), pp4355-1360, 1999.