

디지털 통신 응용을 위한 MnO_2 Pseudo-capacitor의 시스템 설계 및 성능평가

성우경[†] · 홍명신 · 김선욱

아주대학교 분자과학기술학과

(2000년 10월 25일 접수 : 2000년 11월 6일 채택)

System Design and Performance Analysis of MnO_2 Pseudo-capacitor for Digital Communication Applications

W. K. Seong[†], M. S. Hong 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

비정질 $MnO_2 \cdot nH_2O$ 전극재료를 사용한 pseudo-capacitor를 설계 제작하여 특성을 평가하였다. 100 mV/s의 cyclic voltammogram으로부터 측정된 결과, 이 전극재료의 안정한 potential window는 1V이고 비용량은 250 F/g이었다. TDMA(Time Division Multiplex Algorithm) pulse 시험에서 TDMA 시스템 (2 parallel-pseudo-capacitor systems)은 0.22V의 ohmic voltage drop과 0.38V의 capacitor voltage drop을 보여주었다. 이 TDMA system의 total voltage drop이 0.60V이므로 TDMA 위성통신 휴대전화의 요건인 1V maximum voltage drop을 충족하였다. 또한, 이 system의 ESR과 비용량은 각각 55mΩ과 105 mF이었다. 따라서 이 TDMA system이 위성통신 휴대전화를 위한 load-leveling 캐패시터로 응용 가능성을 확인하였다.

Abstract : The objective of this work is to design, fabricate, and characterize pseudo-capacitor using amorphous $MnO_2 \cdot nH_2O$ electrode material. The cyclic voltammogram under 100 mV/s scan rate of the material shows the electrochemically stable potential window of 1V and the specific capacitance of 250 F/g. The TDMA pulse test result indicates that the TDMA system (2 parallel-pseudo-capacitor systems) has the ohmic voltage drop of 0.22V and the capacitor voltage drop of 0.38V. The total voltage drop of the TDMA system is 0.60V and less than 1V of which value is the maximum voltage drop requirement of the TDMA satellite phone. Also, the TDMA system had the ESR of 55 mΩ and the capacitance of 105 mF. Therefore, it is confirmed that the TDMA system has the application feasibility as load-leveling capacitor for the satellite phone.

Key words : Pseudo-capacitor, Load leveling, Manganese oxide, Satellite phone

1. 서 론

기존 캐패시터보다 20-200 배 더 큰 용량을 갖는 전기화학 캐패시터에는 activated carbon을 전극물질로 사용하는 double layer capacitor와 oxide나 nitride 등의 ceramic을 전극물질로 사용하는 pseudo-capacitor 두 가지가 개발되었다. Double layer capacitor는 electrolyte와 매우 큰 비표면적을 갖는 carbon 사이의 interface에서 일어나는 physical charge separation을 이용한다. 반면에 pseudo-capacitor는 ceramic 전극 재료의 표면에서 전이금속의 valence가 바뀌면서 일어나는 산화 환원 반응으로 전하를 저장한다. Conway et al.¹⁻³⁾에 의해서 ruthenium 산화물 (RuO_2)에서의 pseudo-capacitance가 발표된

후에 pseudo-capacitor에 대한 많은 연구가 진행되었다. Pseudocapacitive 재료로서 가장 우수한 RuO_2 재료는 높은 전기전도도와 좋은 캐패시터 특성을 갖는다. 이 RuO_2 재료는 sol-gel process를 이용하여 비정질 수화 ruthenium 산화물 ($RuO_2 \cdot xH_2O$)로 제조되었고, 이 전극재료의 비용량은 매우 큰 720 F/g으로 보고되었다.^{4,6)}

전기화학 캐패시터용 전극재료로서 성능이 매우 우수한 ruthenium 산화물이 개발되었고 이를 상용화하려는 노력이 많이 진행되었지만, ruthenium 산화물의 재료 가격이 비싸기 때문에 상용화에 어려움을 겪고 있다. 그래서 많은 연구 그룹들이 ruthenium 산화물 보다 가격이 저렴한 전기화학 캐패시터용 전극재료를 연구하였다. 지금까지 연구되어 온 것 중에서 주목할만한 금속 산화물 전극재료는 manganese 산화물, nickel 산화물, vanadium 산화물 등이 있다.⁷⁻⁹⁾ 이 중에서도 Lee et al.⁷⁾

[†]E-mail : wkseong@iae.re.kr

에 의해서 보고된 비정질 manganese 산화물은 1V의 potential window에서 비용량이 200 F/g 이상의 매우 높은 값을 보여주었다. 또한 황산(H₂SO₄)이나 potassium hydroxide (KOH)에 비해서 환경친화적인 전해질인 potassium chloride (KCl)를 사용한다는 장점을 갖고 있다. 그러나 이 전극재료와 전해질을 사용하여 pseudo-capacitor 소자를 제작하여 성능을 평가한 연구결과가 아직 보고되지 않았다. 그러므로 cell 설계와 제작을 통한 비정질 manganese 산화물 전극재료의 cell 성능과 응용 가능성에 대한 연구가 필요하다.

한편 소위 supercapacitor라 말하는 double layer capacitor와 pseudo-capacitor의 가장 큰 장점은 high power discharge가 가능하면서 기존 캐패시터보다 매우 큰 용량을 구현한다는 것이다. 이러한 특징을 갖는 supercapacitor의 가장 유망한 응용분야 중에 하나가 supercapacitor에 비교하여 상대적으로 power 특성이 나쁜 이차전지를 load leveling하는 것이다. 이차전지에 load leveling 캐패시터를 도입하면 고출력이 가능해지고 이차전지의 수명도 향상된다. 현재 hybrid 전기자동차와 위성통신 휴대전화에서 이러한 load leveling 캐패시터가 요구되고 있다.^{10,11)}

따라서 본 연구에서는 비정질 manganese 산화물 전극재료를 이용하여 cell을 설계하고 제작한 후에, cell 성능을 확인하였다. 그리고 supercapacitor로서의 high power 성능을 입증하기 위해서, 디지털 무선 통신 응용 중에서 현재 가장 높은 출력을 요구하고 있는 것 중에 하나인 위성통신 휴대 전화에의 응용가능성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치

Cyclic voltammetry는 EG&G Princeton Applied Research M273 potentiostat/galvanostat를 사용하였고 cyclability는 Maccor cycle tester로 측정하였다. AC impedance는 Zahner IM6 impedance analyzer로 분석하였다.

TDMA 통신 응용 가능성을 시험하기 위해서 TDMA pulse 시험 시스템을 설계하여 제작하였다. Figure 1(a)에 TDMA

pulse 시험 시스템을 나타내었고, TDMA charger/discharger와, 오실로스코프, 파워 서플라이, 제어용 컴퓨터로 구성된다. TDMA charger/discharger는 시험용 cell을 TDMA 조건인 8V, 4A, 10 ms 펄스로 방전한 후에 81 ms 동안에 8V 정전압으로 다시 충전하게 한다. 오실로스코프를 사용하여 시험용 셀의 충방전 profile 데이터를 저장하였다.

2.2. 전극물질 합성

Cell 제작을 위해서 사용한 전극물질은 비정질 MnO₂이며, 그 합성방법은 Lee et al.⁷⁾이 보고하였다. 비정질 MnO₂ 전극물질의 합성방법을 정리하여 설명하면 다음과 같다. KMnO₄ 12.64g 과 Mn(CH₃COO)₂ 29.44g을 각각 500 ml와 800 ml의 DI water에 녹여 용액을 만든 후, 그 두 용액을 섞어서 Mn(VII)와 Mn(II)가 반응하여 Mn(IV)를 만들기 위해서 1시간 동안 교반하였다. 1시간 동안 반응 후에 어두운 갈색의 침전물이 생기며, 이 침전물을 DI water로 여러 번 세척하고 여과하였다. 합성된 비정질 MnO₂ powder를 60°C에서 12시간 동안 건조하여 전극의 활물질로 사용하였다.

2.3. 전극 제작 및 분석

전극은 screen printing 법으로 제작하였다. Carbon black (MMM Carbon Co., Super-P)을 도전제로 사용하였고, PVB를 binder로 Terpeneol을 용매로 사용하였다. 이 성분을 포함한 paste를 3-roll-milling으로 30분동안 잘 혼합하였고, 이 paste의 점도는 약 200,000 cps로 조절하였다. 이 paste를 titanium 기판 위에 100 μm 두께의 screen을 통하여 압착하여 코팅하였고 용매를 제거하기 위해서 3시간 동안 50°C에서 건조하였다. Cyclic voltammetry 분석을 위해서 사용한 전극의 크기는 3×3 cm² 이다. Half cell test시 기준전극으로 Ag/AgCl 전극을, 상대전극으로 platinum gauze를 사용하였다. 분석시 electrolyte는 1M KCl 수용액을 사용하였고 집전체는 100 μm 두께의 titanium foil을 사용하였다.

3. Cell 설계 및 제작

3.1. 시스템 설계

디지털 통신에 응용하기 위하여 설계된 pseudo-capacitor 시스템의 구성은 Table I과 같다. pseudo-capacitor 시스템은 전극물질로 비정질 MnO₂를, 전해질로 KCl수용액을 사용하였다. 서론에서 언급하였듯이 가격이 ruthenium 산화물보다 저렴하여 상용화하기에 용이한 비정질 MnO₂를 전극물질로 사용하였고, 부식성이 적어 패키징이 쉬운 1M KCl 수용액을 electrolyte로 사용하였다. 또한, Separator로는 pulp paper를 사용하였고 집전체로는 titanium foil을 사용하였다.

Pseudo-capacitor 시스템은 신용카드 모양으로 8 cell의 bipolar stacking으로 설계하였으며, Figure 1(b)에 pseudo-capacitor 시스템의 개략적인 모식도를 나타내었다. 비정질 MnO₂를 전극재

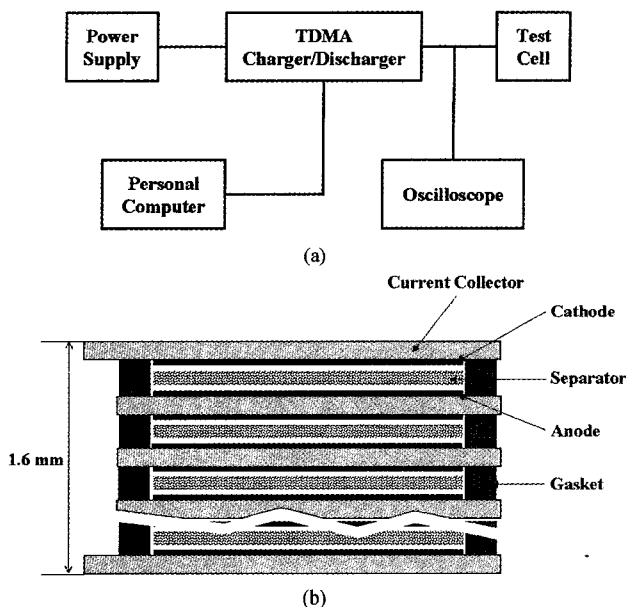


Fig. 1. Pulse test system and pseudo-capacitor structure. (a) Block diagram of TDMA pulse test system and (b) bipolar stacking structure of 8V pseudo-capacitor system.

Table 1. Configuration of 8 V pseudo-capacitor system.

Component	Feature
Electrode Material	Amorphous Manganese Oxide
Electrolyte	Aqueous Solution (KCl)
Separator	Pulp paper
Current Collector	Titanium Foil
Stacking Method	Bipolar Multi-stacking
Shape	Credit Card Type

Table 2. Dimension specification of 8 V pseudo-capacitor system.

Parameter	Specification
Width (mm)	55
Length (mm)	85
Thickness (mm)	1.6
Coated Area (cm ²)	24
Weight (g)	19

료 사용하면 single cell의 working voltage는 1V이기 때문에 8V pseudo-capacitor 시스템에서는 이 1V single cell 8개를 bipolar stacking하여 8V를 구현하였다. Bipolar stacking을 위해서 집전체양면에 전극재료를 코팅한 후에, 두개의 집전체 사이에 separator를 끼우고 electrolyte leak를 방지하기 위해서 gasket으로 sealing하였다.

신용카드 모양으로 설계된 8V pseudo-capacitor 시스템의 크기 사양을 Table II에 정리하였다. 8V pseudo-capacitor 시스템의 크기는 두께를 제외하고는 신용카드와 같은 크기인 폭 55 mm이고 길이 85 mm이다. 8 cell을 bipolar stacking한 8V pseudo-capacitor 시스템의 두께는 1.6 mm로 매우 얇다. 각각 전극 한쪽 면의 코팅 면적은 24 cm²이며, 양면에 24 cm²씩 코팅된 전극 7개와 한쪽 면에만 24 cm²씩 코팅된 전극 2개가 Figure 1(b)와 같이 조립되었다.

3.2. 셀 제조

8V pseudo-capacitor 시스템의 cell 제조 공정은 전극 코팅, 적층과 조립, 전해질 주입과 sealing의 세가지로 크게 나뉘어진다. 우선 합성된 비정질 MnO₂를 포함하는 paste를 준비한 후, 55 mm 폭과 85 mm 길이의 titanium foil위에 screen printer로 24 cm²의 넓이로 코팅하였다. 코팅된 전극과 separator, gasket 등을 Figure 1(b)와 같이 stacking하였다. Cell 조립후에 electrolyte로 1M KCl 수용액을 주입하고 전해질 주입구를 sealing하였다. Figure 2는 이와 같은 8V pseudo-capacitor 시스템의 cell 제조 공정도를 보여주고 있다.

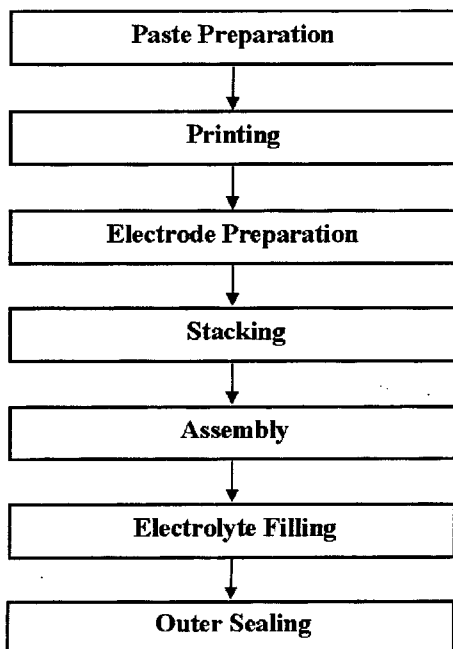
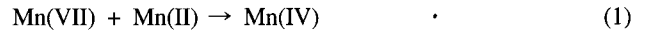


Fig. 2. Flow chart of cell Fabrication.

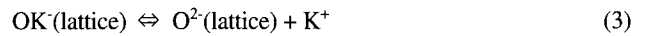
4. 결과 및 고찰

Potassium permanganate, KMnO₄와 manganese acetate, Mn(CH₃COO)₂ 수용액을 반응시키면 다음 반응 (1)과 같이 KMnO₄의 7가 Mn(VII) 이온과 Mn(CH₃COO)₂의 2가 Mn(II) 이온이 반응하여 MnO₂의 4가 Mn(IV) 이온이 합성된다.



이 두 용액을 섞어서 교반하여 주면 반응 (1)이 급격하게 진행되어 어두운 갈색의 MnO₂ 침전물이 형성되었다. 이 MnO₂ 침전물을 50°C에서 건조하여 X-ray powder diffraction으로 분석한 결과 합성된 MnO₂ 분말은 비정질상임을 확인하였다. 반응 (1)의 반응속도가 너무 빨라서 합성된 MnO₂ 분말은 균일 핵생성 (homogeneous nucleation) 후에 비정질상으로 성장하고 결정상을 형성하지 못하였다고 판단된다.

합성된 비정질 MnO₂ 전극물질의 100 mV/s scan rate에서의 cyclic voltammogram을 Figure 3에 나타내었다. 금속 산화물의 산화환원 반응을 이용한 pseudo-capacitance의 경우, 다음의 산화환원 반응에 의해 에너지가 저장된다.



충전 시 캐패시터의 양극에 연결된 전극에서 금속 산화가, 캐패시터의 음극에 연결된 전극에서 금속 환원이 일어나며, 그 결과로 산화된 전극에서 환원된 전극으로 K⁺ 이온이 이동한다. 이 비정질 MnO₂ 전극에 대한 전하 저장 메커니즘은 망간 산화물과 K⁺ 이온 사이에서의 빠른 표면 산화환원반응으로 설명되고 있다.

Figure 3으로부터 전기화학적으로 안정한 potential window가 1V 정도이며 비용량이 250 F/g임을 알 수 있고, 또한 cyclic voltammogram이 rectangular shape을 나타내므로 합성된 비정질 MnO₂ 전극물질이 이상적인 캐패시터 특성을 보여줄을 확인할 수 있었다. 또한 500 mV/s의 고속 scan rate에서도 rectangular shape을 유지함을 확인하였다. 이러한 우수한 캐패시터 특성을 갖는 이유는 비정질 MnO₂ 전극의 전하 저장 메커니즘이 빠른 표면 산화환원반응이기 때문이다.

250 F/g의 비용량을 갖는 비정질 MnO₂ 전극물질로 제작된 8V pseudo-capacitor 시스템의 충방전 profile을 Figure 4에 나타내

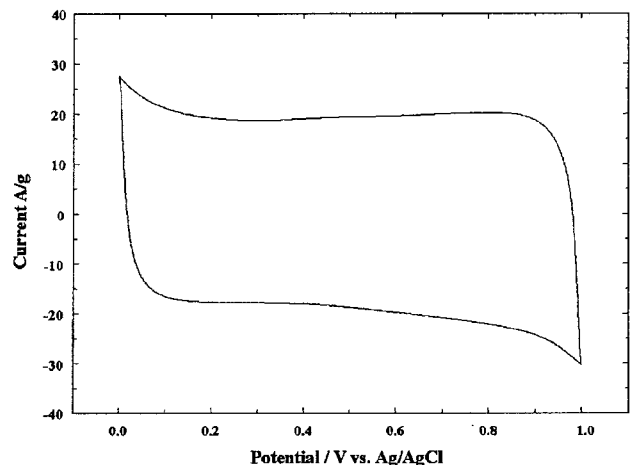


Fig. 3. Cyclic voltammogram of amorphous MnO₂·nH₂O electrode material with 100 mV scan rate.

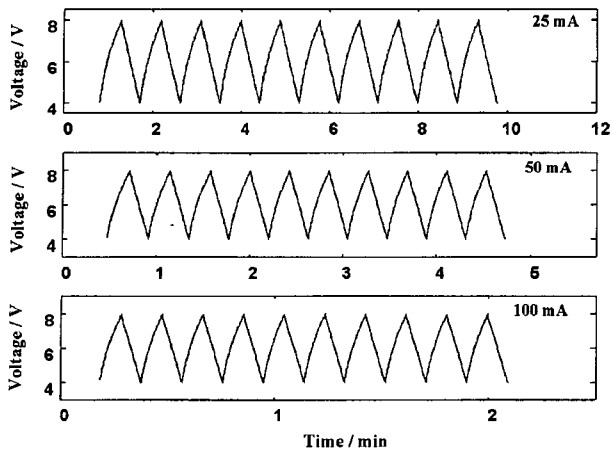


Fig. 4. Constant current charge/discharge profiles with various currents.

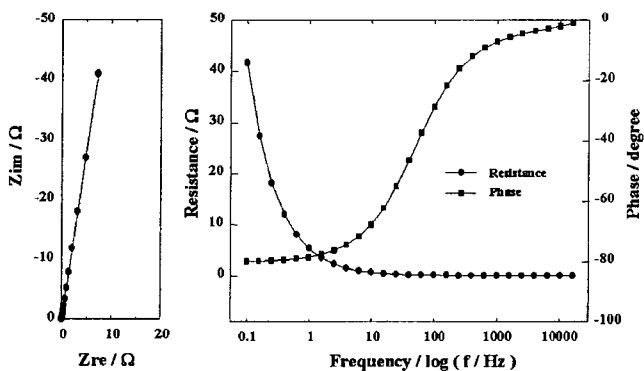


Fig. 5. AC impedance plot of 8 V pseudo-capacitor system.

었다. 충방전 조건은 25, 50, 100 mA의 정전류이며 방전 시간과 cell 전압이 선형적 관계를 보여줌을 확인하였다. 따라서 제작된 8V pseudo-capacitor 시스템이 우수한 캐패시터 특성을 보여줌을 Figure 4로부터 알 수 있었다.

Figure 5는 8V pseudo-capacitor 시스템에 대한 AC impedance 측정 결과를 보여준다. 이 결과로부터 ESR (equivalent series resistance)이 약 50 mΩ이며, 이 저항값은 10 Hz에서 100 KHz의 주파수 범위에서 거의 변하지 않았다. 또한 Nyquist plot도 거의 이상적인 캐패시터 특성을 나타내었다.

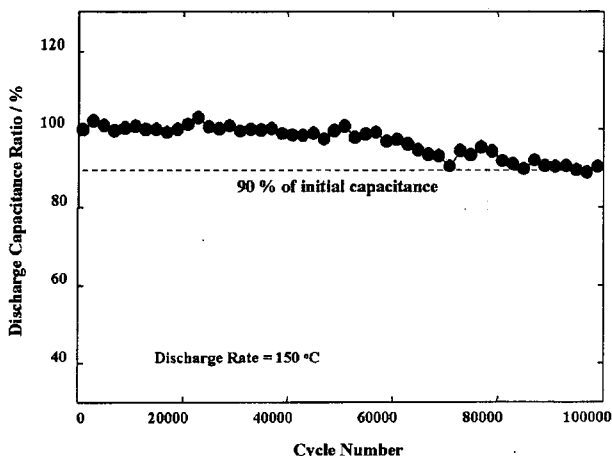


Fig. 6. Cycle life test of 8 V pseudo-capacitor system.

비정질 MnO₂ 전극물질로 8 cell bipolar stacking하여 제작된 8V pseudo-capacitor 시스템의 cycle life test를 수행하였고, 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 방전 속도는 전체 용량의 반을 1/150 시간으로 방전시키는 150 C rate로 하였다. 이 cycle test 조건에서 8V pseudo-capacitor 시스템은 50,000 cycles까지는 거의 대부분의 용량을 유지하였고, 100,000 cycles 후에 초기 용량의 90%를 유지하였다. 따라서 비정질 MnO₂ 전극물질로 제작된 8V pseudo-capacitor 시스템의 cycle life 특성이 매우 우수함을 확인하였다.

디지털 무선 통신 응용 중에서 고출력을 요구하는 대표적인 것은 위성통신 휴대전화이다. 위성통신 휴대전화는 수천 마일 떨어져 있는 위성파와 휴대전화 사이에서 통신을 하기 위해서 30W의 high power pulse가 필요하게 된다. TDMA transmission protocol를 채택하는 위성통신 휴대전화의 pulse requirement는 Table III과 같다.

8V pseudo-capacitor 시스템이 TDMA pulse requirement를 만족시키는지 테스트하기 위하여 사용된 pulse모양을 Figure 7(a)에 나타내었다. 이 조건은 10 ms 동안에 4A 8V의 30W pulse로 방전한 후에, 81 ms 동안에 8V의 정전압으로 재충전되어야 한다. 30W의 high power pulse로 방전하는 동안에는 두 가지의 이유에서 voltage drop이 일어난다. 그 두 가지는 ESR에 의한 ohmic voltage drop과 캐패시터의 용량 감소에 의한 capacitor voltage drop이다. Ohmic voltage drop은 Figure 7에서 pulse 방전 초기에 갑작스럽게 떨어지는 구간이며, 이 ohmic voltage drop 후에 시간에 비례하여 선형적으로 전압이 떨어지는 구간이 capacitor voltage drop이다. Maximum voltage drop이 1V인 TDMA pulse requirement에서는 ohmic voltage drop과 capacitor voltage drop의 합이 1V보다 작아야 한다. 따라서 캐패시터가 위성통신 휴대전화 pulse requirement를 만족시키기 위해서는 ESR이 작아서 ohmic voltage drop을 낮추거나 용량을 크게 하여 capacitor voltage drop을 작게 해야 한다. 전해 캐패시터의 경우에는 ESR과 용량이 작아서 ohmic voltage drop은 작고 capacitor voltage drop은 크지만, pseudo-capacitor의 경우에는 전해 캐패시터와 비교하여 ESR과 용량이 크기 때문에 ohmic voltage drop은 크지만 capacitor voltage drop이 작다.

위성통신 휴대전화의 pulse requirement에 맞추어 설계하여 제작한 8V pseudo-capacitor 시스템의 nominal capacitance는 약 50 mF이다. 전체적인 외형은 대략 신용카드 모양이고 크기는 55 mm × 85 mm × 1.6 mm이며, 이러한 모양과 크기는 휴대폰에 채택하기에 적합하도록 설계되었다. 이 8V pseudo-capacitor 시스템 두개를 병렬 연결하여 Figure 7(a)의 시험조건으로 위성통신 휴대전화로의 응용가능성을 평가하였다.

Table III의 사양을 요구하는 TDMA 위성통신 휴대전화로의 응용을 위한 2 parallel-8V pseudo-capacitor 시스템의 시험 결과를 Figure 7(b)에 나타내었다. 이 전압과 전류 profile은 11 Hz로 계속적으로 충방전을 반복하는 동안에 임의의 한 profile을 디지털 오실로스코프로 capture한 것이다. 이 voltage

Table 3. Pulse requirement of satellite phone using TDMA protocol.

Item	Requirement
Pulse Current (A)	4
Pulse Time (ms)	10
Operating Voltage (V)	8
Maximum Voltage Drop (V)	1
Repetition Rate (Hz)	11

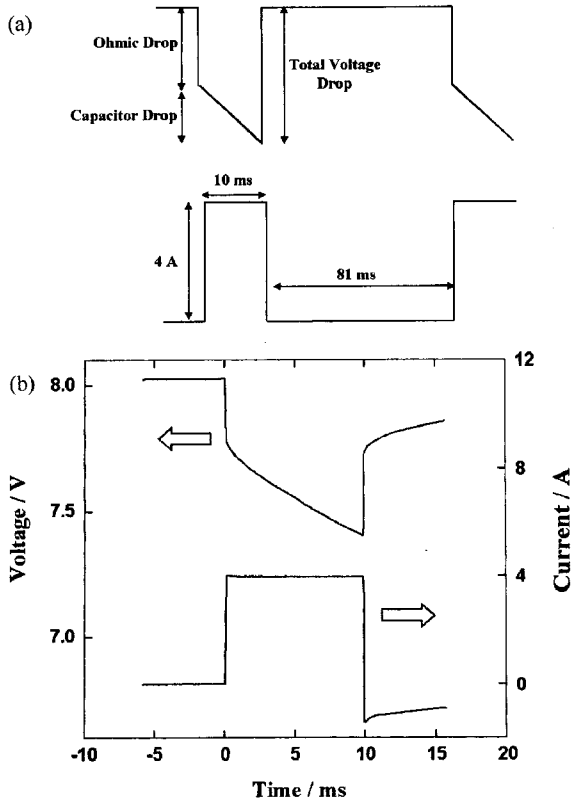


Fig. 7. Test condition and result for TDMA satellite phone application. (a) TDMA Test condition and (b) voltage and current profiles.

Table 4. Performance data of the TDMA system (2 parallel - pseudo-capacitor systems).

Parameter	Performance
Rated Capacitance (mF)	105
Energy (J)	3.2
Working Voltage (V)	8
ESR (mΩ)	55
Maximum Power (W)	32

profile로부터 ohmic voltage drop이 0.22V이고 capacitor voltage drop이 0.38V임을 알 수 있다. 두 voltage drop의 합인 total voltage drop이 0.60V이므로 위성통신 휴대전화 pulse requirement의 maximum voltage drop 1V보다 작음을 알 수 있다. 그러므로 2 parallel-8V pseudo-capacitor 시스템이 TDMA 위성통신 휴대전화에 적절히 응용 가능함을 확인할 수 있었다. 그리고 이 결과로부터 기존의 전해 캐패시터에 비교하여 capacitor voltage drop이 작으므로 단위부피당 용량이 상대적으로 크음을 알 수 있다.

Ohmic voltage drop으로부터 계산된 2 parallel-8V pseudo-capacitor 시스템의 ESR은 60 mΩ 보다 작다. 이러한 2 parallel

-8V pseudo-capacitor 시스템의 성능을 Table IV에 정리하였다. 또한, Figure 7(b)의 current profile로부터 4A pulse 방전 후에 재충전 시 전류가 약 1A이므로 위성통신 휴대전화의 load leveling 시스템에서 이차전지는 캐패시터 충전을 위해서 1A의 낮은 전류만 흘려주면 된다. 이것은 다른 추가회로 없이 위성통신 휴대전화 이차전지에 캐패시터를 직렬 연결하여 사용하는 경우만으로도 이차전지의 최고 부하를 32W에서 8W로 낮출 수 있음을 의미한다.

5. 결 론

250 F/g의 비용량을 갖는 비정질 MnO₂ 전극재료를 합성하였고, 이 전극재료로 용량 50 mF, working voltage 8V의 prototype cell을 성공적으로 제작하였다. 이 prototype cell은 우수한 캐패시터 특성을 나타내었으며, 100,000 cycle 이상의 cycle life를 보여주었다. Ruthenium 산화물 pseudo-capacitor와 비교하면, 이 비정질 MnO₂ 전극재료는 전기화학 캐패시터를 위한 낮은 원료비를 가능하게 할 뿐만 아니라 환경친화적인 electrolyte의 적용을 가능하게 한다. 또한 이 전극재료의 고전압 응용을 가능하게 하기 위해서 bipolar multi-stacking 구조가 설계되어 제작되었다.

두개의 8V prototype cell을 병렬 연결하여 TDMA 위성통신 응용에 대한 가능성을 평가한 결과, 위성통신 휴대전화 pulse requirement의 maximum voltage drop 1V보다 작은 0.60V의 total voltage drop을 나타내었다. 따라서 위성통신 휴대전화 이차전지의 load leveling 캐패시터로 비정질 MnO₂ 전극재료로 제작된 8V prototype cell이 사용될 수 있음을 확인하였다.

참고문헌

1. B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1539 (1991).
2. B. E. Conway, V. Birss, and J. Wojtowicz, *J. Power Sources*, **66**, 1 (1997).
3. B. E. Conway, *The Electrochemical Society Proceedings*, Deerfield beach, Florida, **95-29**, 15 (1996).
4. J. P. Zheng and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L6 (1995).
5. J. P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2699 (1995).
6. J. P. Zheng and T. R. Jow (US Army) US Patent No. 5 621 609 (1997).
7. H. Y. Lee and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chemistry*, **144**, 220 (1999).
8. K. C. Liu and M. A. Anderson, *The Electrochemical Society Proceedings*, Deerfield beach, Florida, **96-25**, 85 (1997).
9. M. J. Parent, S. Passerini, B. B. Owens, and W. H. Smyrl, *The Electrochemical Society Proceedings*, Deerfield beach, Florida, **97-13**, 195 (1998).
10. J. R. Miller, *The Electrochemical Society Proceedings*, Deerfield beach, Florida, **95-29**, 246 (1996).
11. J. R. Miller, *Proceedings of the 7th international seminar on double layer capacitors*, Deerfield beach, Florida, December 8-10 (1997).