

하이브리드 (활성탄소+LiCoO₂) 전극의 전기화학적 특성

Electrochemical Performance of Hybrid (Activated Carbon+LiCoO₂) Electrode

김익준^{1,a}, 전민제², 양선혜¹, 김현수¹, 문성인¹, 오대희²

(Ick-Jun Kim^{1,a}, Min-Je Jeon², Sun-Hye Yang¹, Hyun-Soo Kim¹, Moon-Sung In¹, and Dae-Hee Oh²)

Abstract

In this study, the hybrid electrodes, composed of the activated carbon powders and LiCoO₂ powders, were prepared as a cathode for the high-capacitance type hybrid capacitor, and the electrochemical properties of the hybrid electrodes were examined in terms of the weight composition and the milling time of LiCoO₂ powders. The specific volumetric capacities were increased with increasing of the composition of LiCoO₂ powders in the hybrid electrodes. On the other hand, the coin cell capacitors, using the hybrid electrodes with LiCoO₂ powders milled for 200 h, have exhibited the lower internal resistivities and the better capacity retention after 100 charge-discharge cycle than those of the coin cell capacitors using the hybrid electrodes with raw LiCoO₂ powders.

Key Words : Activated carbon, LiCoO, Hybrid electrode, Hybrid capacitor

1. 서 론

활성탄소를 양쪽 전극에 사용하는 전기이중층 커패시터는 전지와는 달리 충방전 특성이 이온들의 활성탄소 표면에서의 물리적인 흡착·탈착에 기인하는 것으로, 많은 에너지를 모아두었다가 수 초 또는 수십 초 동안에 높은 출력의 에너지를 발산하고 높은 충방전 효율, 장수명 등의 특성[1-5]을 가지는 반면, 단위 중량 또는 부피 당 용량이 작아 메모리 백업용 보조전원으로서의 활용에 그치고 있다.

전기이중층 커패시터의 낮은 에너지 밀도(약 4~6 Wh/kg)를 증대시키기 위한 연구로서는 이산화탄소를 알칼리 활성화시켜 양쪽 전극의 활물질로 사용하는 방법[6,7] 과 양쪽의 전극에 충방전 메커니즘을 달리하는 비대칭 전극 설계기술을 기반으로 하는 하이브리드 커패시터가 보고되고 있

다[8-10]. 전자의 경우 활물질 제조 공정 환경이 강한 부식성을 가지는 점과 전해질 이온의 활물질 내부로의 인터칼레이션 / 디인터칼레이션에 따른 부피팽창 등의 문제점으로 인해 상용화까지는 이르지 못하고 있다.

하이브리드 커패시터의 경우, 양극과 음극의 비대칭 설계에 따라 전기화학적 특성을 조절할 수 있는 장점이 있다. 고에너지밀도를 달성하기 위해서는 양극에 전해질 이온들의 정전기적 흡탈착을 이용하는 활성탄소와 음극에 전해질 이온의 활물질 내부로의 삽입/탈리를 이용하는 금속산화물 또는 흑연으로 구성하는 것이 일반적이다. 고에너지밀도형 하이브리드 커패시터의 에너지밀도는 Li salt를 사용하는 유기 전해액에서 약 15~20 Wh/kg를 가지는 것으로 보고되고 있으나 양극의 전극에 충방전 메커니즘이 다른 활물질을 하이브리드할 경우 보다 큰 에너지밀도를 가지는 하이브리드 커패시터를 제조할 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서는 고에너지밀도형 하이브리드 커패시터의 양극 전극의 활성탄소에 비용량이 상대적으로 큰 LiCoO₂ 분말을 혼합한 하이브리드 전극의 제조 및 이 전극을 이용하여 제조한 셀 커패시터의 전기화학적 특성을 조사하였다. 이때 LiCoO₂ 분말의 혼합 중량비의 영향에 의한 전극 부피 당

1. 한국전기연구원 전지연구그룹

(경남 창원시 성주동 28-1)

2. 부경대학교 공업화학과

a. Corresponding Author : ijkim@keri.re.kr

접수일자 : 2006. 7. 12

1차 심사 : 2006. 7. 19

심사완료 : 2006. 7. 28

용량 (mAh/cc)의 변화와 LiCoO₂ 분말의 입자 크기에 의한 하이브리드 전극의 출력 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 전극 및 커패시터의 제조

하이브리드 전극의 구성 활물질로서 활성탄소는 MSP20 (비표면적 : 2000 m²/g, Kansai Coke & Chemicals Co.)와 LiCoO₂ (Aldrich Co.)을 사용하였다. 하이브리드 전극의 출력특성을 조사하기 위하여 LiCoO₂ 분말은 불 밀링하여 입자를 조절하였다. 밀링은 5μm의 평균입자를 가지는 LiCoO₂ 분말을 스테인레스 원통용기 (내경 120 mmφ × 140 mm) 내에 스테인레스 볼 (10 mmφ)과의 혼합비가 1/50의 중량비로 혼합하고 Ar 분위기 중에서 250 rpm의 조건으로 행하였다. 밀링 중 파쇄된 LiCoO₂ 분말의 재응집을 방지하기 위하여 메탄올을 10 ml을 첨가하였다. LiCoO₂의 형상은 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, S-2700, Hitachi Co.)을 사용하여 관찰하였다.

밀링시간에 따라 채취된 LiCoO₂ 분말은 활성탄소와 혼합하고 도전재로서 carbon black과 바인더로서 Polytetrafluoroethylene emulsion (PTFE)를 사용하였으며 혼합 활물질 : 도전재 : 바인더 = 90 : 5 : 5 wt.%의 중량비로 전극을 구성하였다. 전극의 구성 성분들은 용매와 함께 2000 rpm으로 혼합하여 슬러리를 제조하고, 용매를 건조 제거한 슬러리는 적당량의 IPA (Iso Propyl Alcohol)와 함께 상온에서 roll press로 압연 후 반으로 접어서 압연하는 방식을 반복한 후 200 μm 두께를 가지는 sheet을 제조하였다. 이 sheet을 roll 표면의 온도가 80 °C인 hot roll press를 이용하여 10 μm씩 roll 간격을 줄이면서 roll pressing하여 최종적으로 100 μm 두께의 sheet 전극을 제조하고 150 °C의 진공건조기에서 overnight하여 건조시켰다.

제조한 하이브리드 전극의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 전극에 대응하는 reference 전극으로서 음극에 Li foil을 사용하고 EC (Ethylencarbonate)와 DMC (Dimethylcarbonate)가 1 : 1 부피비로 혼합된 용액에 1M의 LiPF₆가 용해된 전해액을 함침시키고 separator를 각 전극의 사이에 삽입시킨 코인 셀 커패시터 (1825형, 18 mmφ×2.5 mm)를 dew point가 -60 °C 이하인 dry room에서 제조하였다.

2.2 코인 셀 커패시터의 전기화학적 특성 분석

코인 셀 커패시터의 충·방전 실험은 충방전 시

험기 (Maccor Co., 모델명 MC-4)에서 정전류법으로 행하였다. 구동전압은 3~4.2 V, 전류밀도는 2.5 mA/cm² ~ 100 mA/cm²의 범위 내에서 측정하였다. 코인 셀 커패시터의 축전 용량은 시간-전압곡선에서 식 (1)에 의해 계산하였다. 코인 셀 커패시터의 내부저항 (Equivalent Series Resistance, 이하 ESR)은 AC impedance에서 1 kHz의 값을 이용하였다.

$$C = dt \cdot i/dV \quad (1)$$

임피던스 분석(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)은 Impedance analyzer (Zahner IM6)를 사용하여 two - electrode system 으로 100 kHz에서 0.01 Hz의 주파수 범위에서 행하였다.

3. 결과

그림 1은 LiCoO₂ 분말의 밀링 시간에 따른 분말 형상의 FESEM (Field Emission SEM) 사진을 나타낸다. 그림에서 미처리 분말 (a)은 밀링 시간의 변화에 따라 파쇄가 진행되고, 200 시간의 밀링 (c)에서는 확대 사진 (d)에서와 같이 약 50 nm 크기가 미세화가 진행되는 것을 알 수가 있었다.

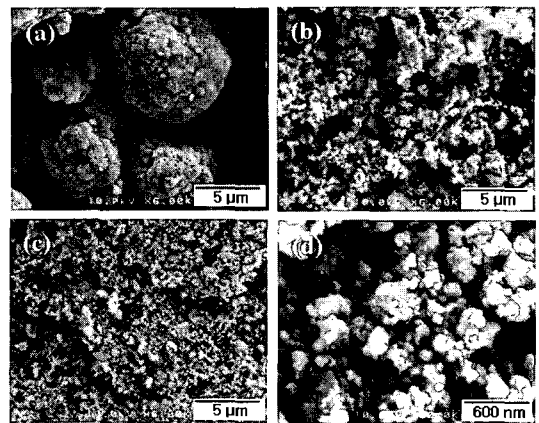


그림 1. 밀링 시간에 따른 LiCoO₂ 분말의 FE-SEM 사진 (a) 미처리 분말, (b) 30시간 밀링 분말 (X6,000), (c) 200시간 밀링 분말 (X6,000), (d) 200시간 밀링 분말 (X50,000).

Fig. 1. Field emission SEM photos of LiCoO₂ powders untreated (a) (X6,000), milled for 30 h (b) (X6,000), milled for 200 h (c) (X6,000), and milled for 200 h (d) (X50,000).

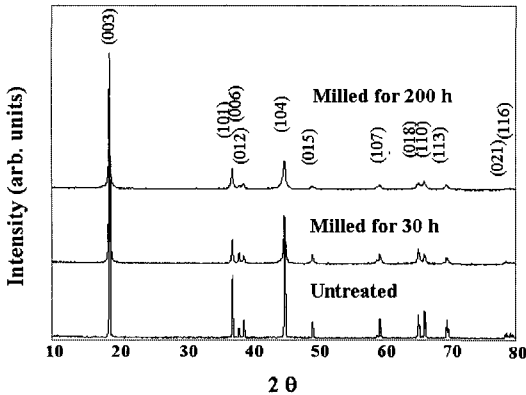


그림 2. 밀링 시간에 따른 LiCoO₂ 분말의 XRD 결과.
 Fig. 2. XRD results vs. milling time of LiCoO₂ powders.

그림 2는 그림 1에 대응하는 LiCoO₂ 분말의 XRD (X-ray diffraction) 결과를 나타낸다. 그림에서 미처리 분말에 비해 밀링이 진행할수록 피크의 반가폭은 넓어지나 제 2 상의 피크는 발견되지 않는 것으로부터, 밀링이 진행될수록 파쇄에 의한 입자의 미세화를 수반하나 밀링 중에 상변화 또는 불순물의 혼입은 없는 것을 확인할 수 있었다.

그림 3은 활성물질로서 MSP20과 LiCoO₂ 미처리 분말을 사용하여 제조한 하이브리드 전극을 양극에, LiPF₆ 염을 사용하는 전해액과 음극에 Li foil을 사용하여 제조한 코인 셀 커패시터를 3~4.2 V에서 0.1 C의 충방전 voltage profile을 나타낸다. 그림에서 활성탄소 : LiCoO₂ 미처리 분말 = 100-x : x 중량 조성비에서 x가 증가할수록 전극 부피당 용량 (mAh/cc)은 증가하는 것을 알 수가 있고, 이는 voltage profile에서 LiCoO₂ 미처리 분말의 충량 조성비가 증가할수록 3.7 V 이상에서의 평탄영역이 증가하는 것에 기인한다. 즉, LiPF₆ 염을 사용하는 전해액에서 충전하면 PF₆⁻ 이온은 활성탄소의 표면에 정전기적으로 흡착하고, LiCoO₂ 미처리 분말에서의 Li⁺ 이온은 디인터칼레이션하여 용량을 발현하고, 상대적으로 비용량이 많은 LiCoO₂ 미처리 분말의 충량 조성비가 증가할수록 전극 부피당 용량은 증가하는 것을 의미한다.

그림 4는 활성탄소 : LiCoO₂ 분말 = 100-x : x 중량조성비를 달리한 하이브리드 전극을 사용하여 제조한 코인 셀 커패시터의 0.1 C의 전류로 10 cycle 충방전 후의 전극 부피당 방전용량을 LiCoO₂ 분말의 밀링 시간에 따라 나타낸 것이다.

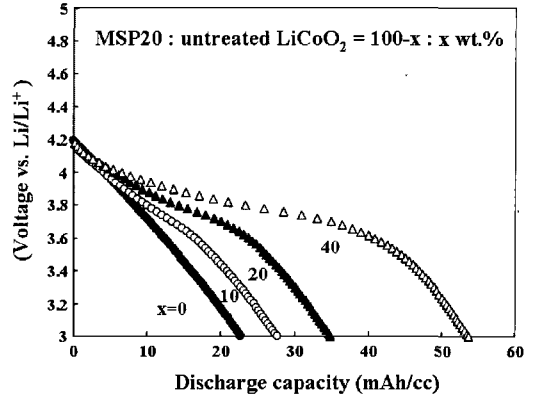


그림 3. LiCoO₂ 미처리 분말의 조성별 voltage profiles.
 Fig. 3. Voltage profiles or each composition of untreated LiCoO₂ powders.

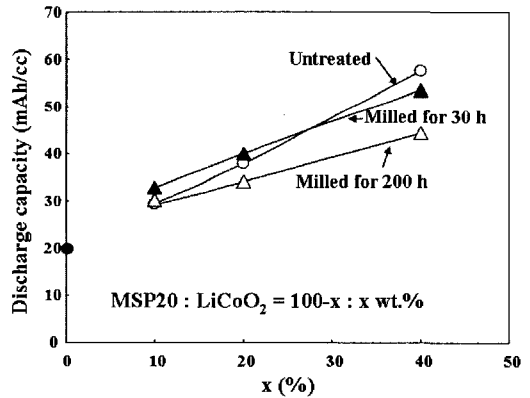


그림 4. 각 밀링 시간에서의 LiCoO₂ 분말 조성별 방전용량의 변화.
 Fig. 4. variation of the discharge capacities vs. the composition of LiCoO₂ powders for each milling time.

그림에서 활성탄소만을 사용한 코인 셀 커패시터의 방전용량은 20 mAh/cc인데 비해, LiCoO₂의 충량 조성비가 증가할수록 방전용량은 직선적으로 증가한다. 그러나 LiCoO₂ 분말의 밀링 시간에 따른 방전용량의 기울기가 차이가 있는 것을 알 수가 있다. LiCoO₂ 분말이 10 %와 20 % 중량 조성비에서는 30 시간 밀링한 LiCoO₂ 분말을 사용한 하이브리드 전극이 LiCoO₂ 미처리 분말을 사용한 하이브리드 전극에 비해 방전용량이 많으나, LiCoO₂

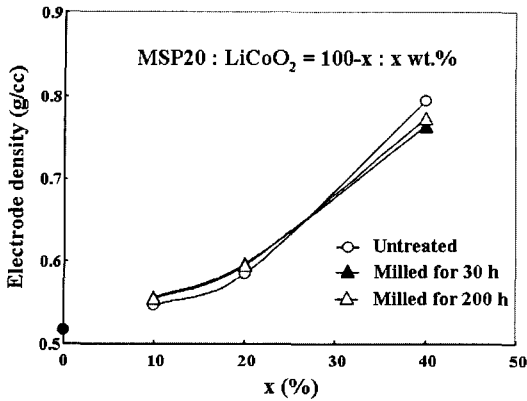


그림 5. 각 밀링 시간에서의 LiCoO₂ 분말 조성에 따른 전극밀도의 변화.

Fig. 5. Variation of the electrode densities vs. the composition of LiCoO₂ powders for each milling time.

분말이 40 % 중량 조성비에서는 LiCoO₂ 밀링 분말을 사용한 하이브리드 전극이 LiCoO₂ 미처리 분말을 사용한 하이브리드 전극에 비해 방전용량이 적다.

LiCoO₂ 분말의 밀링 시간에 따른 전극 부피당 방전용량의 차이를 조사하기 위하여 하이브리드 전극의 밀도를 조사하여 그림 5에 나타내었다. 그림에서 활성탄소 전극의 전극밀도 (약 0.5 g/cc)에 비해 전체 활물질 중 LiCoO₂ 분말의 중량 조성비가 증가할수록 전극밀도가 증가하고, 증가의 정도는 LiCoO₂ 분말의 밀링 시간에 따라 차이가 있음을 알 수가 있다. 즉, LiCoO₂ 분말이 10 %과 20 % 중량 조성비에서는 LiCoO₂ 밀링 분말을 사용한 하이브리드 전극의 밀도가 LiCoO₂ 미처리 분말을 사용한 하이브리드 전극에 비해 밀도가 높으나, LiCoO₂ 분말이 40 % 중량 조성비에서는 LiCoO₂ 밀링 분말을 사용한 하이브리드 전극의 밀도가 LiCoO₂ 미처리 분말을 사용한 하이브리드 전극에 비해 밀도가 낮다. 이는 입자크기의 상대적 차이에 기인하는 것으로 추론할 수 있다.

약 8 μm의 입자크기를 가지는 활성탄소 분말에 비해 약 수십 nm 크기로 밀링한 LiCoO₂ 분말을 혼합할 경우, 소량의 첨가에 대해서는 미세 LiCoO₂ 밀링 분말은 활성탄소 분말들 간의 공간에 존재할 확률이 높고, 전체 전극의 충전밀도를 높여 전극 부피당 방전용량의 증대를 가져오는 것으로 판단된다. 그러나 미세 LiCoO₂ 밀링 분말의 첨가량이 많으면 활성탄소들 간의 공간 이외에도 활성탄소

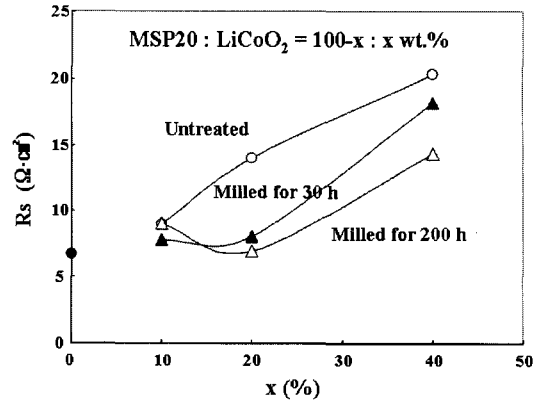


그림 6. 각 밀링 시간에서의 LiCoO₂ 분말 조성에 따른 내부저항의 변화.

Fig. 6. Variation of the series resistances vs. the composition of LiCoO₂ powders for each milling time.

입자들 사이에 존재하게 되어 전극의 충전밀도를 낮추고 전극 부피당 방전용량을 감소시키는 것으로 판단된다.

충전밀도의 차이는 전극의 저항에도 영향을 끼친다. 그림 6은 활성탄소 : LiCoO₂ 분말 = 100-x : x 중량 조성비를 달리한 하이브리드 전극을 사용하여 제조한 코인 셀 커패시터의 1 kHz에서의 저항을 LiCoO₂ 분말의 밀링 시간에 따라 나타내었다. 그림 6에서 전체 활물질 중 미세 LiCoO₂ 밀링 분말을 약 10 %과 20 % 중량 조성비로 첨사한 하이브리드 전극을 사용한 코인 셀 커패시터의 전극저항은 활성탄소와 유사한 값을 가지나, LiCoO₂ 미처리 분말을 사용한 코인 셀 커패시터의 전극저항은 상대적으로 높은 저항을 가지는 것을 알 수가 있다. 이는 그림 5의 결과로부터 내부저항은 전극의 밀도와 관련이 있는 것으로 추론할 수 있다. 즉, 전체 활물질 중 미세 LiCoO₂ 밀링 분말이 소량으로 첨가되면 전극의 충전 밀도가 증가하여 전극 부피당 방전용량의 증대와 함께 저항은 감소한다. 이는 전극의 구성성분들에 의한 전도통로의 확률로 설명이 가능하다. 일반적으로 셀 커패시터의 내부저항은 활물질 저항과 전극 저항 및 전해액 저항의 합으로 나타내어진다. 전해액은 동일하므로 전해액 저항은 동일하다고 가정하면, 본 실험에서의 셀 커패시터의 내부저항은 활물질 저항과 전극 저항에 의해 결정되어진다. 전극의 저항은 전극의 구성성분들에 의한 전도 통로들에 의해 결정되어지고, 이들 전도 통로는 활성탄소 입자들에 의한

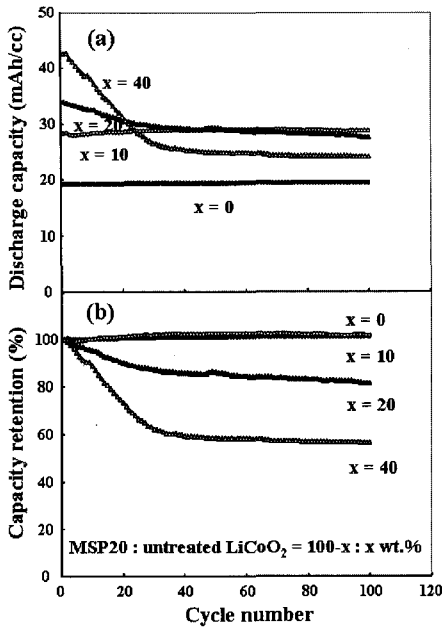


그림 7. LiCoO₂ 미처리 분말의 조성 별 충방전 cycle에 따른 방전용량 변화 (a)와 용량 유지율 변화 (b).

Fig. 7. Variation of the discharge capacities (a) and capacity retentions (b) vs. cycle number for each composition of untreated LiCoO₂ powders.

전도 통로와 활성탄소와 산화물들에 의한 전도통로 및 산화물들에 의한 전도통로로 나눌 수 있다. 활물질 자체 (Intrinsic)의 저항은 산화물이 훨씬 크므로, 활성탄소들에 의한 전도통로의 존재 확률이 높으면 내부저항은 감소한다. 소량의 미세 LiCoO₂ 밀링 분말이 활성탄소들 간의 공간에 존재하면 전체 전도는 전기저항이 낮은 활성탄소의 전기통로를 통해 지배되므로 셀 커패시터의 내부저항은 감소하나, 조대 LiCoO₂ 미처리 분말이 첨가되면 활성탄소와 직접 계면을 접촉하므로 전체 전도는 산화물과 활성탄소 또는 산화물들 간의 전기통로의 존재 확률이 높아 셀 커패시터의 내부저항은 증가하는 것으로 판단된다.

그림 7은 활성탄소 : LiCoO₂ 미처리 분말 = 100-x : x의 중량조성비를 달리한 하이브리드 전극을 사용하여 제조한 코인 셀 커패시터의 1 C 충방전 실험조건으로 구한 전극 부피당 방전용량의 cycle 특성 (a)과 초기 1 cycle의 방전용량 대비 cycle에 대한 용량 유지율 (%) (b)을 각각 나타낸

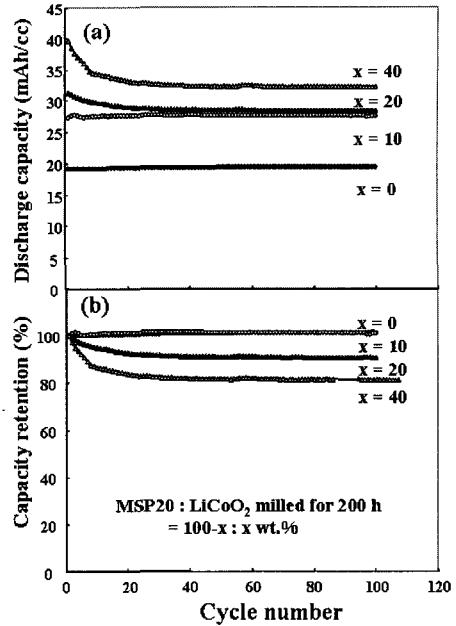


그림 8. 200 시간 밀링한 LiCoO₂ 분말의 조성별 충방전 cycle에 따른 방전용량 변화 (a)와 용량 유지율 변화 (b).

Fig. 8. Variation of the discharge capacities (a) and capacity retentions (b) vs. cycle number for each composition of LiCoO₂ powder milled for 200 h.

다. 그림에서 LiCoO₂ 미처리 분말을 활물질로 사용할 경우, LiCoO₂ 미처리 분말의 중량 조성비가 증가할수록 전극 부피당 초기 방전용량은 높으나, cycle에 따른 방전용량의 감소 폭은 증가한다. 20%와 40%의 중량 조성비에서 약 50 cycle 후 방전용량은 10%의 중량 조성비에서의 방전용량보다 감소하는 경향을 나타내고, 20%와 40%의 중량 조성비에서의 용량 유지율은 100 cycle에서 각각 80%와 60%를 나타내었다.

그림 8은 활성탄소 : 200h 밀링 LiCoO₂ 분말 = 100-x : x의 중량 조성비를 달리한 하이브리드 전극을 사용하여 제조한 코인 셀 커패시터의 1 C 충방전 실험조건으로 구한 전극 부피당 방전용량의 cycle 특성 (a)과 초기 1 cycle의 방전용량 대비 cycle에 대한 용량 유지율 (%) (b)을 각각 나타낸다. 그림에서 200 h 밀링 LiCoO₂ 분말을 사용할 경우, 밀링 분말을 중량 조성비가 증가할수록 전극 부피당 초기 방전용량에서 cycle에 따른 방전용량의 감소폭은 증가하나, LiCoO₂ 미처리 분말을 사

용한 셀 커패시터의 방전용량의 감소폭보다 적다. 20 %과 40 %에서의 중량 조성비에서의 용량 유지율을 100 cycle에서 각각 90 %과 80 %를 나타내었다.

이상의 결과로부터 활성탄소에 혼합 활물질로서 LiCoO₂ 분말의 중량 조성비가 증가할수록 전극 부피 당 방전용량은 증가하였고, 약 5 μm의 평균입자를 가지는 LiCoO₂ 미처리 분말에 비교해서 수십 nm의 미세 입자 크기를 가지는 LiCoO₂ 밀링 분말을 첨가할 경우 전극밀도의 증가에 의한 내부저항의 감소와 cycle 특성이 개선되는 것을 알았다.

4. 결론

양극의 활성탄소에 비용량이 상대적으로 큰 LiCoO₂ 분말을 혼합한 하이브리드 전극을 제조하고, 이 때 LiCoO₂ 분말의 혼합 조성비와 밀링 효과에 의한 전기화학적 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 활성탄소에 LiCoO₂ 분말의 첨가 조성비가 증가할수록 전극밀도 (g/cc)와 전극 부피 당 용량 (mAh/cc)은 증가하였고, 비용량은 전해액 이온들에 의한 활성탄소에서의 정전기적 흡탈착과 LiCoO₂에서의 인터칼레이션 / 디인터칼레이션으로 구성되는 것을 알 수가 있었다.
- 2) 활성탄소에 LiCoO₂ 미처리 분말이 혼합된 하이브리드 전극을 사용한 코인 셀 커패시터에 비해 활성탄소에 30 시간 밀링한 LiCoO₂ 분말을 약 20 %의 중량 조성비까지 첨가한 하이브리드 전극을 사용한 코인 셀 커패시터는 내부저항의 감소와 함께 전극 부피 당 방전용량은 증가하였다.
- 3) 활성탄소에 LiCoO₂ 미처리 분말이 혼합된 하이브리드 전극을 사용한 코인 셀 커패시터에 비해 활성탄소에 LiCoO₂ 밀링 분말을 혼합한 하이브리드 전극을 사용한 코인 셀 커패시터의 충방전 cycle 특성이 우수한 것을 알 수가 있었고, 200 시간 밀링한 LiCoO₂ 분말을 20 %과 40 %의 중량조성비로 혼합한 하이브리드 전극의 용량 유지율은 100 cycle에서 각각 80 %과 60 %를 나타내었다.

참고 문헌

[1] B. E. Conway, "The electrolyte factor in supercapacitor design and performance :

conductivity, ion-pairing and solvation", Proceedings of The 4th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, FL, 1994.

[2] B. E. Conway, "Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy storage", J. Electrochem. Soc., Vol. 138, p. 1539, 1991.

[3] S. Sarangapani, B. V. Tilak, and C. P. Chen, "Materials for electrochemical capacitprs", J. Electrochem. Soc., Vol. 143, p. 3791, 1996.

[4] 김익준, 이선영, 도철훈, 문성인, "전기이중층 커패시터의 특성에 미치는 혼성 도전재의 영향", 전기전자재료학회논문지, 17권, 1호, p. 107, 2004.

[5] 김익준, 이선영, 문성인, "EDLC용 CMC+PTFE 혼합바인더 전극의 전기적, 기계적 특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 10호, p. 1079, 2004.

[6] M. Takeuchi, T. Maruyama, K. Koike, A. Mogami, T. Oyama, and H. Kobayashi, "Non-porous carbon for a high energy density electric double layer capacitor", Electrochemistry, Vol. 69, p. 487, 2001.

[7] S. Mitani, S. I. Lee, S. H. Yoon, Y. Korai, and I. Mochida, "Activation of raw pitch coke with alkali hydroxide to prepare high performance carbon for electric double layer capacitor", J. of Power Sources, Vol. 133, p. 298, 2004.

[8] A. I. Beliakov and A. M. Brintsev, "Development and application of combined capacitor: double electric layer - pseudocapacity", Proceedings of The 7th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, FL, 1997.

[9] G. G. Amatucci, F. Badway, A. Du Pasquier, and T. Zheng, "An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell", J. of the Electrochemical Society, Vol. 148, p. A930, 2001.

[10] 이선영, 김익준, 문성인, 김현수, "Hybrid capacitor의 전기화학적 특성 및 hybrid capacitor /Li-ion battery의 펄스 방전 특성", 전기전자재료학회논문지, 18권, 12호, p. 1133, 2005.