

유기전해액에서 루테튬산화물 전극의 전기화학적 특성

도철훈[†] · 진봉수 · 문성인 · 윤문수 · 최상진 · 육경창* · 박정식** · 김상길** · 이주원**

한국전기연구원 전지연구그룹

* (주)기노리텍

** 성남전자공업(주)

(2002년 6월 10일 접수 : 2002년 12월 26일 채택)

Electrochemical Characteristics of Ruthenium Oxide Electrode-Organic Electrolyte System

Chil-Hoon Doh[†], Bong-Soo Jin, Seong-In Moon, Mun-Soo Yun, Sang-Jin Choi,
Gyeong-Chang Yug*, Jeong-Sik Park**, Sang-Gil Kim**, and Joo-Won Lee**

Battery Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute

*Kinori-tech Co. Ltd.

**Sunnam Electronic Co. Ltd.

(Received June 10, 2002 : Accepted December 26, 2002)

초 록

금속산화물 전극을 이용한 전기화학 캐패시터는 일반적으로 산성 수용액 전해질에서 금속산화물에 대한 양성자의 가역적인 전기화학반응을 이용한다. 수계 전해질을 사용한 슈퍼캐패시터는 전위창(electrochemical stability window)이 유기계 전해질을 사용한 슈퍼캐패시터에 비해 좁은 문제를 안고 있다. 금속산화물 전극과 리튬 또는 암모늄 이온을 함유한 유기계 전해질을 사용한 전기화학 캐패시터의 특성을 확인하였다. RuO₂ 전극을 사용한 전기화학 캐패시터는 1 M LiPF₆, EC, DEC 및 EMC 혼합용매 전해액 중에서 순환전위전류법(주사속도: 2 mV/sec, 전위영역: 2.0~4.2V(Li | Li⁺))으로 산화 및 환원에 대하여 비정전용량을 구한 바, 각각 145 및 142 F/g-RuO₂·nH₂O이었다.

Abstract: Electrochemical capacitor made with metal oxide electrode uses rapid and reversible protonation/deprotonation of metal oxide material under the aqueous acidic solution, generally. Electrochemical stability window of aqueous electrolyte-type capacitor is narrow compared to that of organic electrolyte-type capacitor. Electrochemical characteristics of electrochemical capacitor made with metal oxide electrode and lithium or ammonium cation based organic electrolyte were evaluated. Electrochemical capacitor based on RuO₂ electrode material and 1 M LiPF₆ in mixed solvents of EC, DEC, and EMC has anodic and cathodic specific capacitance of 145 and 142 F/g-RuO₂·nH₂O, respectively, by using cyclic voltammetry with scan rate of 2 mV/sec g-RuO₂ in potential range of 2.0~4.2V(Li | Li⁺).

Key words : Capacitor, RuO₂, Lithium, Ammonium, Organic Electrolyte

1. 서 론

슈퍼캐패시터는 고출력형의 전기에너지 저장 매체로서 전기자동차, UPS 등 신규 분야와 함께 고출력 에너지 필요 분야에 사용하고 있으며, 출력 및 에너지 향상 면에서 기술개발이 진행되고 있다.

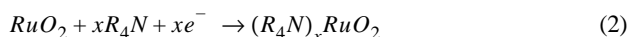
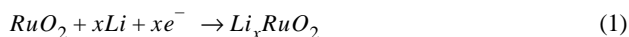
Supercapacitor는 전극재료에 따라 활성탄소계, 전도성고분자계 및 금속산화물계 등으로 나눌 수 있으며, 에너지 저장 기구에 따라서 전기화학 이중층 캐패시터(EDLC)와 가상 캐패시터

(pseudo-capacitor)로 분류할 수 있으며, 총괄하여 전기화학 캐패시터(EC, electrochemical capacitor)라고도 한다¹⁾.

가상 캐패시터²⁾는 전극에 대한 양성자의 전기화학 흡수(electrochemical absorption)에 의한 faradaic 반응을 이용하며, 전극에 대한 전하의 분리(physical adsorption)를 이용하는 EDLC³⁾에 비해 높은 비정전용량을 나타낸다. 금속산화물계 supercapacitor는 전극재료로서 망간 산화물⁴⁾, 코발트 산화물⁵⁾ 등이 연구되고 있다. 비정질 루테튬 산화물을 전극재료로 이용할 경우 비정전 용량이 760 F/g-RuO₂ 정도를 나타내어 타 전극재료를 이용한 supercapacitor에 비해 높은 비정전용량을 나타낸다⁶⁾. 그러나 금속산화물 전극 슈퍼캐패시터⁷⁾는 일반적으로 수

[†]E-mail: chdoh@keri.re.kr

계 산성 전해액에 의한 protonation을 이용하므로 전압 범위가 1 V 정도로 좁은 한계가 있다⁸⁾. 수계 전해액은 유기 전해액에 비해 전도도가 높아 단위 면적당의 전류 흐름 한계(current flux limit)가 높은 장점이 있으나, 사용 전압 범위(electrochemical stability window, ESW)가 좁은 단점이 있다. 유기전해액을 사용하는 캐패시터는 ESW가 넓어 단위 전지 전압이 높은 장점과 함께 가수분해 형태의 비가역반응이 없고, 집전체 등 구성 부품의 부식이 없는 장점이 있다. 전기화학반응은 리튬염과 암모늄염의 경우 식 (1) 및 식 (2)와 같이 예상된다.



본 연구는 유기전해액에 대한 RuO_2 계 금속산화물 전극의 supercapacitor 특성에 대한 것이다.

2. 실험

RuO_2 (ruthenium oxide; $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 분말 재료는 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 로부터 sol-gel법으로 합성하였다⁹⁾.

루테늄 산화물 전극은 루테늄 산화물 재료를 PVDF(polyvinylidene fluoride)의 결합제, VGCF(vapor growth carbon fiber; Showa Denko, graphitized, $d_{002} = 3.39 \text{ \AA}$, $L_c = 400 \text{ \AA}$, 비표면적 = $13 \text{ m}^2/\text{g}$, 직경 = 0.15 \mu m , 길이 = $10 \sim 20 \text{ \mu m}$) 및 SPB(super p black; MMM Carbon, Belgium) 도전재료를 사용하여 제조하였다. 전극 제조 과정은 N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) 용매에 PVDF를 용해시키고, PVDF 용액에 SPB, VGCF 및 루테늄 산화물($\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)를 넣고, zirconia ball을 이용하여 분산한다. 재료의 혼합비인 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} : \text{SPB} : \text{VGCF} : \text{PVDF}$ 는 $84 : 3 : 3 : 10$ 의 중량비로 하였다. 혼합 후 진공상태에서 슬러리에 있는 용존 기포를 탈포하였다. 두께 25 \mu m 의 알루미늄 또는 13 \mu m 의 구리 집전체에 320 \mu m 의 slit 두께로 도포하고, 100°C 에서 2시간 동안 건조하여 전극을 제작하였다. 전극을 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 로 제단하고, 110°C 에서 가열·압착하여 루테늄 산화물 전극을 제조하였다.

MSC30 활성탄계 전극은 재료, SBP 도전제 및 CMC(carboxymethyl cellulose; medium viscosity)를 $83 : 10 : 7$ 의 중량비로 하여 RuO_2 전극과 같은 방법으로 제조하였다.

전극재료의 열처리 온도에 따른 전극의 비정전용량은 3전극의 반쪽전지를 이용하여 순환전위전류시험법(CV; cyclic voltammetry, EG&G PAR M273A potentiostat/galvanostat and M270 s/w)으로 분석하였다. 3전극 반쪽전지 구성은 LiPF_6 , EC:DEC:EMC 리튬염 유기 전해액에서 리튬금속을 상대전극 및 기준전극으로 사용하였다. 순환전위전류시험의 주사속도는 2 mV/sec 였다. CV에서 용량 값 $C(i \times t)$ 를 얻고, $F/g = (C/\Delta V)/g$ 로 계산하였다.

Supercapacitor는 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 의 단위 전극으로 제조하였으며, 단위 전지는 2개의 전극, Celgard 격리막 및 LiPF_6 , EC(ethylene carbonate): DEC(diethyl carbonate): EMC(ethyl methyl carbonate) 또는 Et_4NBF_4 , acetonitrile 유기전해액을 사용하여 조립하였다.

결과에서 나타난 중량과 관련 특성은 모두 전극재료의 중량에 기준하였다.

3. 결 과

3.1. 리튬염 유기전해액-캐패시터 Half Cell의 특성

$(\text{Cu})\text{RuO}_2 | \text{LiPF}_6 | \text{Li}$ 반쪽전지에 대한 순환전위전류곡선을 그림 1(a)에 나타내었다. 주사속도는 0.25 mV/sec 였으며, 전위 구간은 $0 \sim 4 \text{ V}(\text{Li} | \text{Li}^+)$ 였다. $1.5 \text{ V}(\text{Li} | \text{Li}^+)$ 와 $0.9 \text{ V}(\text{Li} | \text{Li}^+)$ 영역에서 강한 cathodic current peak를 나타내었으며, $0 \text{ V}(\text{Li} | \text{Li}^+)$ 에서 리튬 석출에 따른 current 증가를 나타내었다. 산화과정에서는 $1.5 \text{ V}(\text{Li} | \text{Li}^+)$ 에서 current peak를 나타내었으며, $3.6 \text{ V}(\text{Li} | \text{Li}^+)$ 에서는 Cu 집전체의 산화에 따른 급속한 전류 증가를 나타내었다. $0 \sim 3 \text{ V}(\text{Li} | \text{Li}^+)$ 구간에 대한 CV 결과를 그림 1(b)에 나타내었으며, 전반적으로 Cu 집전체에서는 열악한 특성을 나타내었다.

집전체가 Al인 $(\text{Al})\text{RuO}_2 | \text{LiPF}_6 | \text{Li}$ 반쪽전지에 대한 순환전위전류곡선을 그림 2(a)에 나타내었다. 주사속도는 0.25 mV/sec 였으며, 전위구간은 $2 \sim 6 \text{ V}(\text{Li} | \text{Li}^+)$ 로 하였다. 저 전위에서는 집전체인 Al이 Li-Al 합금을 형성하는 바, 이를 배제하기 위하여 하한전위를 $2 \text{ V}(\text{Li} | \text{Li}^+)$ 로 하였다. $4.4 \text{ V}(\text{Li} | \text{Li}^+)$ 까지는 안정한 capacitance pattern을 나타내었으나, 그 이상의 전위에서는 전해액 분해반응이 나타났다. 저 전위 쪽으로는 $2 \text{ V}(\text{Li} | \text{Li}^+)$ 영역까지 안정한 결과를 나타내었다.

그림 2(b)는 $2 \sim 4.2 \text{ V}(\text{Li} | \text{Li}^+)$ 전위 구간에 대하여 주사속도 0.25 mV/sec 로 CV 시험한 결과로서 안정적인 충방전 경향을 나타내었으며, 산화과정 및 환원과정에 대하여 각각 145 및 $142 \text{ F/g-RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 의 가역적인 비정전용량을 나타내었다.

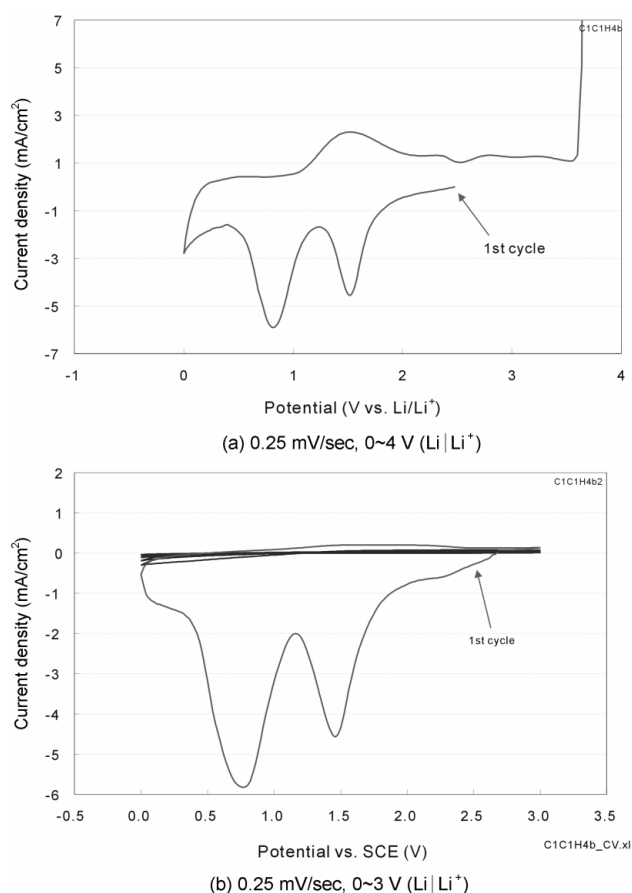


Fig. 1. Cyclic voltammogram of $(\text{Cu})\text{RuO}_2 | \text{Li}$ cell.

3.2. 리튬염 유기전해액-캐패시터 Full Cell의 특성

그림 3은 (Cu)RuO₂ | LiPF₆ | RuO₂(Al) supercapacitor의 제1차 충방전에 대한 전위변화를 나타낸 것이다. Cell의 O.C.V.는 0.4 V였으며, 충방전 범위는 0.4~1.6 V이고, 전류밀도는 단면 기준으로 1 mA/cm²이었다. 제1차 충방전의 비용량은 충전과 방전 각각 184.7 mAh/g 및 38.5 mAh/g으로서 충방전 효율은 20.83% 이고, 146.2 mAh/g 이 제1차 비가역 비용량이었다. Full cell의 비용량은 (+) 및 (-) 전극 재료의 총량에 기준 하였다.

그림 4는 (Cu)RuO₂ | LiPF₆ | RuO₂(Al) supercapacitor의 전류 밀도 변화에 따른 비정전용량의 변화를 나타낸 것으로 전류

에 대해 반비례 관계를 나타내었다. 1 및 5 mA/cm²에서 각각 22.7 및 4.54 F/g이 비정전 용량을 나타내었다.

3.3. 암모늄염 유기전해액-캐패시터의 특성

Li⁺ 이온을 이용하는 경우는 Li-Al 합금형성의 부반응이 있으나, 암모늄염인 경우에는 Al 집전체가 (+) 및 (-)극의 전위영역에서 모두 안정함을 CV 시험 결과로부터 확인하였다. 암모늄염 유기전해액을 사용한 경우 (+) 및 (-)극 집전체 모두 Al을 사용하였다. 그림 5는 (Al)RuO₂ | Et₄NBF₄ | RuO₂(Al) supercapacitor의 제1차 충방전에 대한 전위변화를 나타낸 것으로서 충전 상한 전압을 2.5 V로 하고, 전류밀도를 1 mA/cm²로 시험한 결과이다. 제1차 충방전의 충전과 방전 비용량은 각각 289.4 mAh/g 및 8.5 mAh/g으로서 제1차 충방전의 효율은 2.94% 이고, 280.9 mAh/g이 비가역 비용량이었다.

그림 6은 (Al)RuO₂ | Et₄NBF₄ | RuO₂(Al) supercapacitor의 전류 밀도 변화에 따른 비정전용량의 변화를 나타낸 것으로 1 mA/cm² 및 5 mA/cm²에서 각각 10.5 및 2.7 F/g이 비정전 용량을 나타내었다.

3.4. 암모늄염 유기전해액-Hybrid 캐패시터의 특성

그림 7은 (Al)MSC30 | Et₄NBF₄ | RuO₂(Al) supercapacitor의 제1차 충방전에 대한 전위변화를 나타낸 것으로서 충전 상한 전

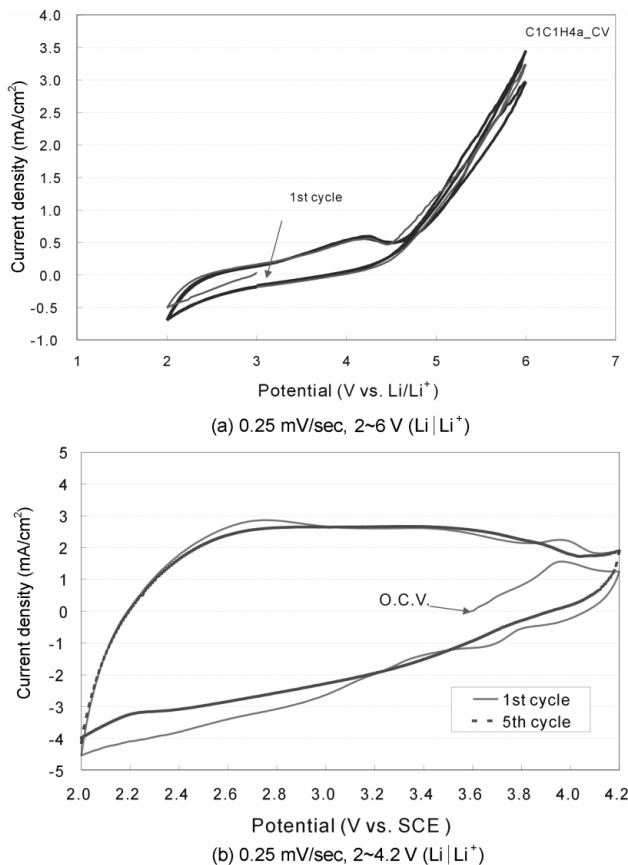


Fig. 2. Cyclic voltammogram of (Al)RuO₂ | Li cell.

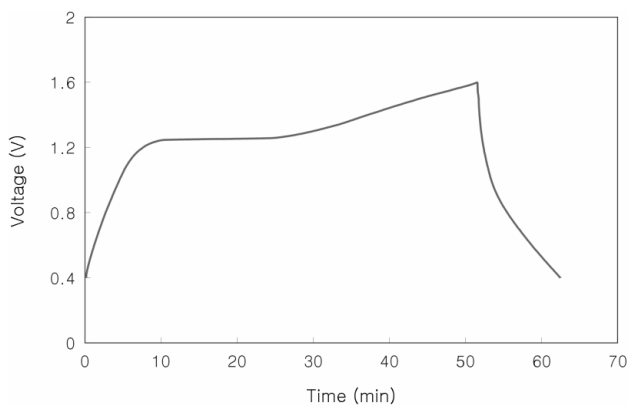


Fig. 3. The 1st charge and discharge profile of (Cu)RuO₂ | LiPF₆ | RuO₂(Al) supercapacitor.

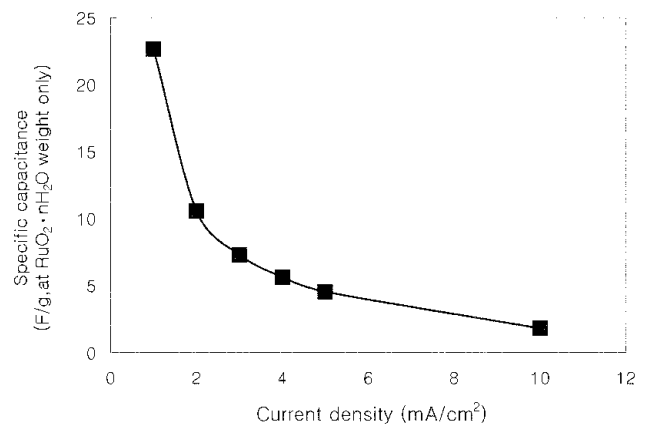


Fig. 4. Specific capacitance of (Cu)RuO₂ | LiPF₆ | RuO₂(Al) super-capacitor as a function of current density.

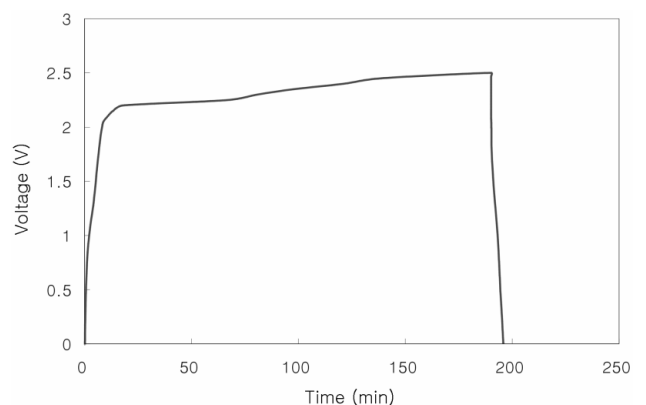


Fig. 5. The 1st charge & discharge profile of (Al)RuO₂ | Et₄NBF₄ | RuO₂(Al) supercapacitor.

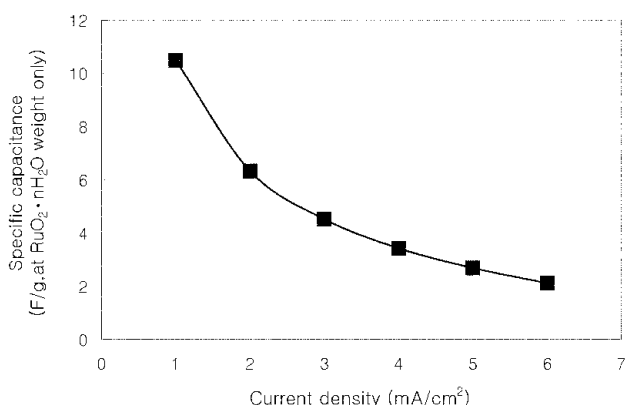


Fig. 6. Specific capacitance of (Al)RuO₂ | Et₄NBF₄ | RuO₂(Al) supercapacitor as a function of current density.

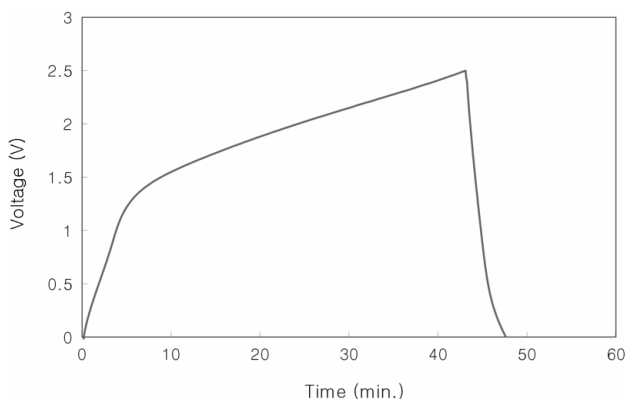


Fig. 7. The 1st charge and discharge profile of (Al)MSC30 | Et₄NBF₄ | RuO₂(Al) hybrid supercapacitor.

압을 2.5 V로 하고, 전류밀도를 1 mA/cm²로 시험한 결과이다. MSC30은 ACP(activated carbon powder)의 일종으로서 비표면적이 3000 m²/g인 활성탄 재료이다. 전극면적은 2 × 2 cm²으로 RuO₂ 및 MSC30 전극 중의 재료는 각각 14.952 mg-RuO₂ 전극 및 14.525 mg-MSC30 전극이었다. 3.3항에서의 시험결과로서 Et₄NBF₄염 전해액에서 (Al)RuO₂ | RuO₂(Al) full cell은 전류밀도 1 mA/cm²에서 비정전용량이 10.5 F/g으로서 RuO₂(Al) 전극에 대한 값으로는 42 F/g에 해당한다¹⁰⁾. MSC30 전극은 Et₄NBF₄염 전해액에서 비정전 용량이 약 57 F/g¹¹⁾이다. 따라서 RuO₂ 및 MSC30 전극은 비정전 용량과 전극 재료 중량에 따라서 half cell 기준으로 각각 628 mF 및 828 mF의 정전용량을 나타내는 전극이다. 조립한 fresh cell의 O.C.V는 0 V에 가까웠다. 제1차 충방전에 대한 충전과 방전 비용량은 각각 140 mAh/g 및 14 mAh/g으로서 제1차 충방전의 효율은 10.1%이고, 126 mAh/g이 비가역용량이었다.

그림 8은 전류 밀도 변화에 따른 비정전용량의 변화를 나타낸 것으로 전류 변화에 대해 반비례 관계를 나타내었다. 1 및 5 mA/cm²에서 각각 7.1 및 4.15 F/g의 비정전 용량을 나타내었다.

4. 고 찰

RuO₂ 재료는 유기전해액에서도 pseudo-capacitive reaction을

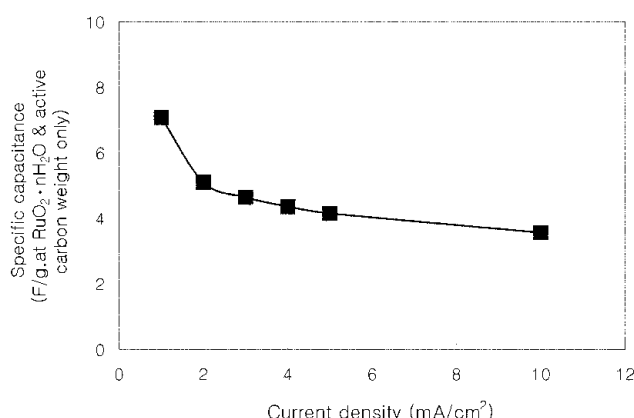


Fig. 8. Specific capacitance of (Al)MSC30 | Et₄NBF₄ | RuO₂(Al) hybrid supercapacitor as a function of current density. (a) 0.25 mV/sec, 0~4 V(Li | Li⁺) (b) 0.25 mV/sec, 0~3 V(Li | Li⁺)

하는 것으로 확인하였다. Protonation에서는 최대 비정전 용량이 760 F/g-RuO₂ 정도도 가능하였으나⁶⁾, lithiation에서는 약 140 F/g-RuO₂의 비정전 용량을 얻을 수 있었다. 두개의 RuO₂ 전극으로 조립하고, potential regulation을 하지 않은 (Al)RuO₂ | LiPF₆ | RuO₂(Al) capacitor에서는 전류밀도 1 mA/cm²에서 비정전용량 22.7 F/g-RuO₂을 얻을 수 있었고, 이는 half cell 기준¹⁰⁾으로는 90.8 F/g-RuO₂에 해당한다. Ammonium 이온을 이용한 (Al)RuO₂ | Et₄N⁺BF₄⁻ | RuO₂(Al) capacitor는 전류밀도 1 mA/cm²에서 비정전용량 10.5 F/g-RuO₂를 나타내었고, 이는 half cell 기준¹⁰⁾으로는 42 F/g-RuO₂에 해당한다. 본 결과로부터 pseudo-capacitive reaction의 양이온의 종류를 H⁺, Li⁺, R₄N⁺로 한 경우에 이온의 크기 순으로 비정전 용량이 감소하였다. 이온 반경은 H⁺, Li⁺ 및 Et₄N⁺ 각각 0.012 nm, 0.076 nm^{12,13)} 및 0.336 nm^{12,14)}이다.

제1차 충방전의 Ah 효율은 H⁺의 경우 85% 정도를 나타내었으나, Li⁺의 경우 21%로 얻었으며, Et₄N⁺의 경우 3%로써 낮은 초기 효율을 나타내었다. 이러한 순서 역시 사용한 양이온의 크기에 반비례하는 결과이다.

전반적으로 유기전해액에서 RuO₂ 재료에 대한 Li⁺ 및 R₄N⁺ 이온의 pseudo-capacitive reaction을 확인 할 수 있었으며, 비정전 용량은 protonation을 이용하는 경우보다 낮았다. 비수계 전해액에서의 pseudo-capacitive reaction을 이용한 supercapacitor의 개발 가능성을 확인하였으며, 이에 대해서는 보다 자세한 연구가 필요한 것으로 사료된다.

4. 결 론

RuO₂ 재료는 유기전해액에서 pseudo-capacitance를 나타내는 것으로 확인하였다.

Lithiation을 이용한 비정전 용량은 CV 시험에서 약 140 F/g-RuO₂의 정도로 확인하였다.

(Al)RuO₂ | LiPF₆ | RuO₂(Al) capacitor에서는 전류밀도 1 mA/cm²에서 비정전용량 22.7 F/g-RuO₂을 얻을 수 있었고, 이는 half cell 기준으로는 90.8 F/g-RuO₂에 해당하였다.

Ammonium 이온을 이용한 (Al)RuO₂ | Et₄N⁺BF₄⁻ | RuO₂(Al) capacitor는 전류밀도 1 mA/cm²에서 비정전용량 10.5 F/g-RuO₂를 나타내었고, 이는 half cell 기준으로는 42 F/g-RuO₂이다.

Pseudo-capacitive reaction의 양이온을 H^+ (0.012 nm), Li^+ (0.076 nm) 및 $R_4N^+(Et_4N^+; 0.336 \text{ nm})$ 로 한 경우에 이온의 크기 순으로 비정전 용량이 감소하였다. 제1차 충방전의 Ah 효율은 H^+ 의 경우 85% 정도이나, Li^+ 의 경우 21% 였으며, Et_4N^+ 의 경우 3% 로서 낮았다.

참고문헌

1. C. Lin, J. A. Ritter, and B. N. Popov, *J. Electrochemical Soc.*, **146**, 3155 (1999).
2. B. E. Conway, "Electrochemical Supercapacitors", Kluwer Academic/Plenum Publishers, p. 264, (1999).
3. W. J. Lorenz, Electrochemical Society Proceeding Volume, 97-17, 167 (1997).
4. H. Y. Lee, H. S. Kim, S. W. Kim, *Korean Patent*, Reg. No. 10-0314236-0000 (2001).
5. Soo-Gil Park, Proceedings of The 3rd Supercapacitor Workshop, KIER, Korea, p. 59 (2000).
6. J. P. Zheng and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L6 (1995).
7. Y. U. Jeong and A. Manthiram, *J. Electrochemical Soc.*, **148**, A189 (2001).
8. T. R. Jow and J. P. Zheng, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 49 (1998).
9. S. J. Choi, C. H. Doh, S. I. Moon, M. S. Yun, G. C. Yug, S. G. Kim, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **5**, 22 (2002).
10. C. H. Doh, S. J. Choi, S. I. Moon, M. S. Yun, G. C. Yug, S. G. Kim, J. S. Park, *J. Korean Electrochem. Soc.*, in press, 6, (2003).
11. C. H. Doh et al., unpublished result, 2001.
12. M. Ue, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3336 (1994).
13. M. Ue, *Denki Kagaku*, **62**, 620 (1994).
14. A. B. MCEwen, H. L. Ngo, K. LeCompe, and J. L. Goldman, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1687 (1999).