

Tetraethylammonium tetrafluoroborate를 함유한 유기 전해액을 사용한 전기 이중층 콘덴서의 전기적 특성

박홍우*, 권순석, 정수현[§], 이운용, 임기조, 박수길[†]
 충북대학교 전기공학과, * 충북대학교 공업화학과, § 대한전선대 전기공학과

ELECTRICAL PROPERTIES OF ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR USING ORGANIC SOLUTION CONTAINING TETRAETHYLAMMONIUM TETRAFLUOROBORATE AS ELECTROLYTE

H.W.Park^{*}, S.S.Kwon, S.H. Jeong[§], U.Y.Lee, K.J.Lim, and S.G.Park[†]

Dept. of Electrical Eng., chungbuk Nat'l Univ., Cheongju, 360-763

[§] Dept. of Electrical Eng., Daewon College

^{*} Dept. of Industrial Chemistry, chungbuk Nat'l Univ., Cheongju, 360-763

요약

전기 이중층 콘덴서는 일반적인 콘덴서와 백업용 이차 전지의 중간적 성격을 갖는 디바이스로서 직류 전압 인가시 전하는 전해액과 활성탄의 계면에 전기이중층을 이루며 축적된다.

본 논문에서는 탄화 및 활성화 조건을 달리하여 활성탄 전극을 제조하고 세공 면적, 비표면적, 겉보기 밀도와 기공율을 측정, 검토하였으며 여러가지 유기 용매에 tetraethylammonium tetrafluoroborate를 각각 첨가하여 제조한 전해액의 전기전도도를 측정하고 이들 전해액과 활성탄 전극을 이용하여 전기 이중층 콘덴서를 제작한 후 정전용량, 활성탄 전극의 안정 전위, 제작용량 밀도, 중량용량 밀도 등을 검토하였다.

1. 서론

전기이중층 커패시터(EDLC: electric double layer capacitor)는 일반적인 커패시터와 백업용 이차 전지의 중간적인 성격을 갖는 디바이스로서 직류 전압 인가시 전하는 전해액과 활성탄의 계면에 형성된 전기 이중층에 축적된다. 전기 이중층 이론은 H. von Helmholtz, Gouy, Chapman, Stern 등에 의해 제안되었다. EDLC는 큰 표면적을 갖는 한 쌍의 분극성 전극, 다공성의 분리막, 집전극으로 구성된다.

전기 이중층 커패시터는 수 Farad급의 대용량으로 이차 전지에 비해 충전이 용이하고, 사용 온도 범위가 넓고, 충방전 사이클의 반복에도 성능 열화가 극히 작고, 환경 오염 물질을 포함하지 않는다는 등의 장점이 있다. 미국 일본 등에서는 최근 수년 전에 출시되어 마이크로 컴퓨터나 기어 소자의 백업 전원으로 활용되기 시작하고 있으며 전술한 바와 같은 장점으로 사용량이 크게 증대될 예정이다. 현재로서는 이차 전지에 비하여 고가이기 때문에 새로운 재료 및 공정의 개발을 통해 저렴하게 생산할 수 있는 시도가 필요하며 전자기기의 소형화, 박형화의 추세에 부응할 수 있는 소형화, 대용량화가 요구되고 있다[1-5].

커패시터의 용량은 활성탄 전극의 비표면적과 단위 면적 당의 전기이중층 용량을 산출하여 결정되므로 용량 밀도의 향상은 도모하기 위해서는 비표면적이 큰 활성탄을 이용해야 한다. EDLC가 전자 시스템에 백업 전원으로 사용될 경우 EDLC는 항상 전압이 인가된 상태로 유지되므로 전술한 반응으로 인해 장시간 사용시 성능 열화를 일으키는 원인이 된다. 이와 같이 전압인가에 따른 전극의 전기 화학적 안정성은 활성탄의 표면 물성에 크게 좌우된다[6-9]. 활성탄 입자 덩어리로 된 전극은 내부에 전해액을 사용할 수 있도록 적당한 기공율을 가져야 하고, 집전극과의 전기 전도성이 좋아야 한다.

본 연구에서는 탄화 및 활성화의 조건을 달리하여 활성탄

전극을 제조하고 세공 용적, 비표면적, 겉보기 밀도와 기공율을 측정 검토하였으며, 여러가지 유기 용매에 tetraethylammonium tetrafluoroborate를 첨가하여 제조한 전해액의 전기 전도도를 측정하고 이들 전해액과 활성탄 전극을 이용하여 전기 이중층 커패시터를 제작한 후, 용량, 활성탄 전극의 안정 전위, 제작 용량 밀도, 중량 용량 밀도 등을 검토하였다.

2. 실험

그림 1은 전기 이중층 커패시터의 제조과정을 나타내고 있다. 분극성 전극으로 사용될 활성탄의 제조를 위해서 탄화 처리는 coconut shell을 알루미나 보오트에 충전하여 관상 전기로에 넣고 질소 분위기에서 500~1300 °C로 2시간 동안 처리하였으며 승온 속도는 100 °C/hr.로 하였다. 활성화 처리는 수증기 활성화법을 사용하였다. 탄화물을 충전한 알루미나 보오트를 탄화 때와 같은 전기로에 넣고 900 °C에서 5시간 수증기를 주입하여 활성화 시켰다. 그림 2는 본 실험을 위해 제작한 전기 이중층 커패시터의 구조이다. 전기 이중층 커패시터는 집전극으로서 알루미늄 sheet, 분극성 전극으로 활성 탄소, separator로서 다공성 폴리프로필렌, 전해액으로 구성된다. separator는 두 활성탄 전극 사이에 위치하고 활성탄 전극은 여러 유기 용매에 tetraethylammonium tetrafluoroborate 0.6 M 농도인 유기 전해액으로 섞어 paste상으로 하여 충전하였다. 유기 용매로 프로필렌 카보네이트, γ-부티라판, 디메틸포름아미드, 디메틸설파옥사이드, 아세트니트릴에 0.6 M 농도로 tetraethylammonium tetrafluoroborate을 넣어 유기 전해액을 제조했다. 전해액은 커패시터의 성능 열화를 방지하기 위하여 질소 가스를 주입하여 탈수했다.

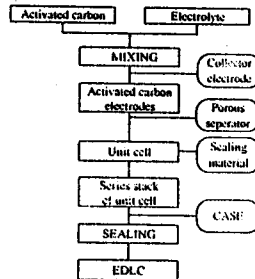


그림 1. 전기이중층 커패시터의 제조과정도.
 Fig.1 Manufacturing process of the electric double layer capacitor

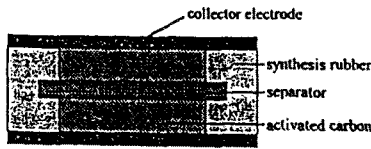


그림 2. 전기이중층 커패시터의 구조
Fig. 2 Construction of the electric double layer capacitor

전해액의 도전율은 온도계를 부착한 전도도 cell을 넣어 밀폐 상태인 미이커에 전해액을 넣어서 측정했다. 측정 기기는 METROHM Co. 모델 660 conductimeter를 이용했다. 전기 화학적 특성은 3전극식 모델 cell을 이용하여 측정했다.

3. 결과 및 고찰

전기 이중층 커패시터의 특징의 하나는 급속 충전방전이 가능하다는 것이며 이것은 충전반응이 전극 계면에서 이온의 이동에 의한 정전적 형상을 이용하기 때문이다. 전해액의 전기 전도율이 높으면 충전특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 표 1에 여러 가지 유기 용매에 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 를 0.6 M 농도로 만든 유기전해액에 대한 도전율 및 온도 특성을 나타냈다. 25 °C에서 도전율은 $(C_2H_5)_4NBF_4/AN$ 이 가장 좋은 값을 나타내지만 온도 변화에 대한 값은 상당히 나쁘다. 전반적으로 검토해 볼 때 $(C_2H_5)_4NBF_4/PC$ 용액이 가장 우수한 것으로 평가된다. 그러나 $(C_2H_5)_4NBF_4/DMSO$ 은 가장 적은 도전율을 보였을 뿐만 아니라 0 °C 이하에서는 응고되기 때문에 도전율의 측정이

표 1. $(C_2H_5)_4NBF_4/유기용매$ 0.6 M 전해액의 도전율
Table 1. Conductivities of $(C_2H_5)_4NBF_4/organic\ solvent$ 0.6M solutions

organic electrolyte	conductivity ($\mu S/cm$)		
	25 °C	0 °C	-25 °C
$(C_2H_5)_4NBF_4/PC$	9,100	5,620	2,490
$(C_2H_5)_4NBF_4/BL$	6,210	3,500	1,600
$(C_2H_5)_4NBF_4/DMF$	9,390	4,800	2,100
$(C_2H_5)_4NBF_4/DMSO$	64.2	-	-
$(C_2H_5)_4NBF_4/AN$	10,960	5,320	1,850

불가능하다. 따라서, DMSO 용매를 이용한 커패시터는 상온에서는 사용이 가능하나 0 °C 이하에서는 좋은 특성을 기대하기 어려운 것으로 사료된다.

전기 이중층 용량을 측정하기 위해 3 전극 model을 적용하여 C, C_a 및 C_c를 각각 측정했다. anode, cathode 양극 모두 활성탄과 전해액의 계면에 형성된 전기 이중층의 전하 축적을 이용하여 얻은 커패시터 소자의 cell용량 C는 anode측의 단위 용량 C_a와 cathode측의 단위 용량 C_c와 직접 연결된 합성 용량으로 관측되므로 다음과 같이 cell용량을 구할 수 있다.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_a} + \frac{1}{C_c} \quad \text{-----(1)}$$

각각의 전해액을 이용하여 제작한 단위 cell 전압을 2.8-0 V의 범위에서 정전류 충전방전 시험을 반복하여 방전 구간에서의 cell 전압, anode 및 cathode 전위를 측정된 결과 시간 축에 대해 기의 직선으로 움직였다. anode 및 cathode용량은 $(C_2H_5)_4NBF_4/PC$ 의 경우만 나타났다. 시험 결과를 그림 3에 나타냈다.

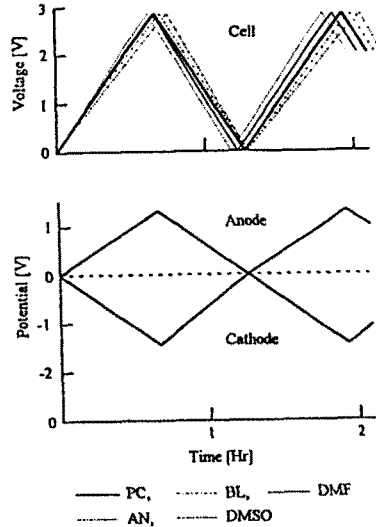


그림 3. $(C_2H_5)_4NBF_4/유기용매$ 0.6 M 전해액을 사용한 커패시터의 충전방전 특성
Fig. 3 charge-discharge characteristics for model cell containing $(C_2H_5)_4NBF_4/organic\ solvent$ 0.6M solutions

또한 직선의 기울기에 의해 구한 C_a, C_c는 표 2와 같다. 실험에 의해서 얻은 C_a, C_c의 값을 이용하여 식 (1)에 의해 산출된 용량은 표2의 실측 용량 C와 거의 일치함을 보였다. $(C_2H_5)_4NBF_4/PC$ 가 가장 큰 값을 보였다. 또한 C_a가 C_c보다 용량 밀도가 컸다.

표 2. $(C_2H_5)_4NBF_4/유기용매$ 0.6 M 전해액을 사용한 커패시터의 anode, cathode, cell 용량
Table 2. Anode, cathode and cell capacitance in $(C_2H_5)_4NBF_4/organic\ solvent$ 0.6M solutions

organic electrolyte	conductivity ($\mu S/cm$)		
	25 °C	0 °C	-25 °C
$(C_2H_5)_4NBF_4/PC$	9,100	5,620	2,490
$(C_2H_5)_4NBF_4/BL$	6,210	3,500	1,600
$(C_2H_5)_4NBF_4/DMF$	9,390	4,800	2,100
$(C_2H_5)_4NBF_4/DMSO$	64.2	-	-
$(C_2H_5)_4NBF_4/AN$	10,960	5,320	1,850

전극 재료의 물성을 검토하기 위해서 탄화 온도를 500 °C에서 1300 °C범위로 세공 특성이 다른 sample을 제작하여 전극체적당 체적 용량 밀도 $[F/cm^3]$, 전극에 함유된 활성탄의 중량 당의 중량 용량 밀도 $[F/g]$ 와 활성탄의 비표면적과의 관계를 그림 4, 5에 나타냈다. 이 실험에서 사용된 전해액은 $(C_2H_5)_4NBF_4/PC$ 0.6M의 유기 전해액이며 시편의 크기는 직경 12 mm, 두께 0.8 mm이다. BET법(측정 기기: Quantachrom co. Autosorb -1)으로 구한 활성탄의 표면적이 100 % 전기 이중층을 형성하는 유효한 전극 면적으로 작용한다고 가정하면 1800 m²/g의 활성탄을 약 35 mg을 사용하여 약 3.1 F의 anode용량이 얻이므로 단위 면적당의 전기 이중층 용량은 약 5 $\mu F/cm^2$ 로 추산된다. 그림 6과 같이 커패시터의 에너지 밀도를 결정하는 전극의 체적 용량 밀도는 활성탄의 비표면적이 1800 m²/g의 범위를 지나면 오히려 체적 용량 밀도는 감소하는 경향을 보인다. 이것은 활성화 조건을 달리하여 비표면적을 크게 한 시료에서는 체적 용량 밀도가 감소하는 것은 전극 체적 당의 활성탄 함유량이 세공 용적의 증대에 의해 감소하여 용량이 감

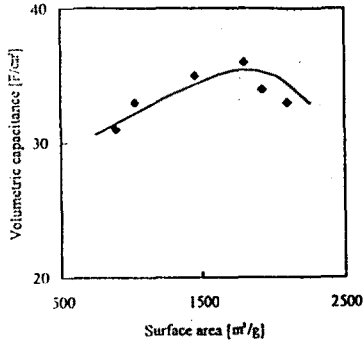


그림 4. 전극으로 사용된 활성탄 전극의 비표면적과 체적용량밀도의 관계

Fig.4 Correlation between volumetric capacitance and surface area of activated carbon used for the electrode

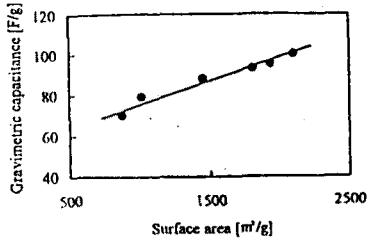


그림 5. 전극으로 사용된 활성탄 전극의 비표면적과 중량용량밀도의 관계

Fig.5. Correlation between gravimetric capacitance and surface area of activated carbon used for the electrode

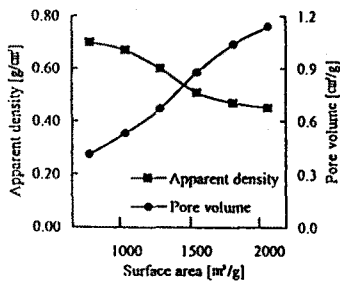


그림 6. 전극으로 사용된 활성탄 전극의 비표면적과 겉보기밀도, 새공용적과의 관계

Fig. 6 Correlation between surface area, apparent density, and pore volume of activated carbon

소하고 또한 활성탄의 비표면적이 증대하기 때문에 용량 증가도 나타난다. 그러나 활성탄의 함유량이 새공 용적의 증대에 의한 용량 감소분이 비표면적의 증대로 인한 용량 증가분을 추월하기 때문에 결국 체적 용량 밀도는 감소하는 경향이 있다고 사료된다. 한편, 전극 중의 활성탄 중량 당의 중량 용량 밀도와 활성탄의 비표면적의 관계는 그림 5과 같이 거의 비례한다. 이러한 현상은 활성탄 전극 상의 전기 이중층용량이 새

공복성에 영향을 받지 않고 거의 일정하다는 것을 나타낸다. 그림 6은 비표면적과 겉보기 밀도, 새공용적의 관계를 나타냈다. 비표면적이 증가할 수록 겉보기 밀도가 감소하는 것은 활성화에 의해 새공 용적이 증가하기 때문이다.

4. 결론

coconut shell을 이용해 만든 활성탄에 유기 전해액을 섞어 만든 전기 이중층 커패시터의 특성과 전극재료의 물성 및 전해액 특성에 대해 알아보았다. 여러가지 유기용매에 $(C_2H_5)_4NBF_4/0.6$ M의 농도로 만든 유기전해질중에서 $(C_2H_5)_4NBF_4/PC$ 용액이 가장 우수한 전기 전도도 및 용량 특성을 보였다. 충방전 실험시 방전 곡선의 기울기에 의해 계산한 활성탄의 단위 면적당의 전기이중층 용량은 약 $5\mu f/cm^2$ 로 추정되었다. 또한 활성탄의 조건을 달리하여 새공용적이 다른 시료에서 얻은 비표면적과 체적용량밀도는 $1800 m^2/cm^2$ 를 넘으면 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이것은 활성화에 따라 전극체적당의 활성탄 함유량이 새공용적의 증대에 의해 감소하여 용량의 감소를 수반하는 것이 활성탄의 비표면적의 증대에 따른 용량 증가분을 앞지르는 것으로 생각되기 때문으로 사료된다.

참고문헌

- [1] A. Yoshida and A. Nishino, "Development of Electric Double Layer Capacitors with Activated Carbon Filter and Sprayed Aluminium Electrode" in proceedings of the 1st int. carbon conf., 1990
- [2] I. Tanahashi, A. Yoshida and A. Nishino, "Properties of the Electric Double Layer Capacitor Composed of Activated Carbon Cloth Electrodes and Organic Electrolyte," *Denki Kagaku*, 56, pp. 892-897, 1988
- [3] D.D. Grahame, "The Electrical Ddouble Layer and the Theory of eElectrocapilarity", *Chem. Rev.*, 41, p441, 1947
- [4] W. Watt and W. Johnson, in *Third conf. on Industrial Carbon and Graphites*, Society of Chemical Industry, London, England, p. 417, 1971.
- [5] S.Jasienko and J. Machnikowski, *carbon*, 19, 199(1981)
- [6] K. Sanada and M. Hosokawa, "Electric Double Layer Capacitor"-super capacitor-, *NBC Res. & Develop.*, 55, pp. 21-28, 1979
- [7] K.V. Kordesch, "Survey of Carbon and its Rols in phosphoric Acid Fuel Cells", Final Reports, BNL 51418, Prepared for Brookhaven National Laboratory, 1979
- [8] A. N. Dey and P.B. Sullivan, *J. Electrochemical. Soc.*, 117, 295, 1970
- [9] T.Saito and J. Tabuchi, "Preparation of Activated Carbon for Electric double Layer Capacitors", *Shingaku Carbon CPM 90*, pp.1-6, 1990.