

순간 정전시 산업안전용 보조전원 역할의 Super Capacitor에 관한 연구

-Study of Back-Up Electric Power Source as a Role for Instant Power Industry Safety by Super Capacitor-

김상길 · 김종철 · 허진우 · 김경민 · 이용욱 · 강안수

SANG-GIL KIM · JONG-CHUL KIM · JIN-WOO HUR · KYUNG-MIN KIM
YONG-WOOK LEE · AN-SOO KANG

Abstract

A new type of capacitor named "Super Capacitor" has been developed, in which the properties of electric double layer formed at the interface of activated carbon electrode - liquid organic electrolyte is applied.

This capacitor is small in size, light in weight, wide in temperature range(-25 ~ 70 °C), large in charge-discharge capability and good in voltage preservation. And this super capacitor is applied as a power back-up for electricity failure in volatile memory devices etc., a power source for a short time and a power source for operating actuators.

At present the development of high power back-up types of the capacitor system and improvement of their characteristics are being actively conducted in order to find wider applications.

1. 서론

현대 물질문명의 발달과 더불어 생활의 고급화, 고도화 추세에 맞추어 생산 및 소비는 증가한다. 따라서 소비재의 생산은 비례적으로 증가되었고 보다 신속하고, 대량 생산체계를 추구하는 사회로 급격히 변화하고 있다. 이에 산업화에 따른 에너지 소비 증가, 화석연료의 사용 증가에 따른 공해문제, 또한 산업재해 발생 증가가 사회적 문제로 대두되고 있다. 특히 한계적 에너지 생산과 불규칙적인 에너지 공급 및 수요에 따른 공급중지(순간정전)에 따른 엘리베이터 작동정지, 화학공장 제어기능 마비, 심야 도로 표식 소등에 따른 산업재해에 대한 대책방안에 관심이 높아지고 있다. 또한

명지대학교 화학공학과

최근 전자기술의 발전과 신제품 개발을 통해 가정용, 산업용으로 사용되는 각종 전자 기기에 microcomputer의 IC memory보호 등 폭넓게 이용되고 있다. 이러한 전자기기의 전원이 순간적인 정전 또는 차단시 전압의 일시적인 저하로 인하여 오작동이 발생할 우려가 있다. 이에 따른 memory 및 정보의 손실로 인한 경제적 손실이 예상된다.

이에 따른 근본적인 대책으로 정전시 비상전원으로써 간이발전 시설을 마련하고 있으나 그 시설의 scale이 방대하고 고가이므로 민간 또는 소규모 산업에서는 그 실효성이 떨어진다. 따라서 일반 가정 및 소규모 공장 등에 사용하는 중·고전류소비용 보조전원으로서 Fig. 1과 같은 범위에서 super capacitor의 응용에 대해 최근 선진각국에서 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2]. 또한 전원의 순간 정전시 작동하는 보조전원으로서 back-up 전원이 요구되며 이에 Ni-Cd전지, Ni-MH전지 및 Li전지 등의 2차전지를 이용하고 있다. 그러나 2차전지의 수요가 급증하면서 전지의 전극, 전해질, 격리막 및 집전체 등의 기초소재 및 전기적 성능 개선이 요구되고 있다. 수은전지, 납축전지 및 Ni-Cd전지 등은 전극소재가 환경오염을 유발하는 중금속으로 구성되어 환경 친화적 소재 개발이 요구되며, Ni-MH전지 등은 memory effect로 인한 충·방전 cycle 특성 단축이 문제점으로 지적되고 있다. 또한 Li전지의 과충전 또는 고온상태에서의 폭발 위험성 및 넓은 전기적 성능 편차범위로 낮은 생산수율로 인한 제품가격의 상승 등의 개선이 요구된다. 따라서 이러한 문제해결 방안으로서 현재 고성능 super capacitor 개발 또는 전지와 super capacitor를 병합하여 사용하는 hybrid system개발 등이 활발히 진행되고 있다[3].

따라서 안전성이 있는 중·고전류소비용 super capacitor를 제조하여 소재 요구특성과 전기적 특성을 고찰하는 것이 본 연구의 목적이다.

2. 이론적 배경

1884년 Helmholtz에 의해 전기이중층 이론이 제시되었고, 서로 다른 두 전극사이에 두 개의 같은 상 또는 두 개의 상에 존재하는 접촉 계면에서 +, - 전하가 단거리에 접하여 배열된 분포를 전기이중층(Electric Double Layer)이라 하고 이 두 계면 사이에 형성된 서로 다른 전하의 이동 및 분포를 이용하여 에너지의 축적과 소모를 할 수 있는 system을 super capacitor라 하며 Fig. 2(A)와 같이 Super capacitor의 구조는 전극, 전해질, 집전체 및 격리막으로 구성된다. 그림과 같이 전극과 전해질 사이의 고체, 액체의 서로 다른 두 개의 상과 격리막을 사이에 두고 서로 다른 극이 대립하고 있을 때

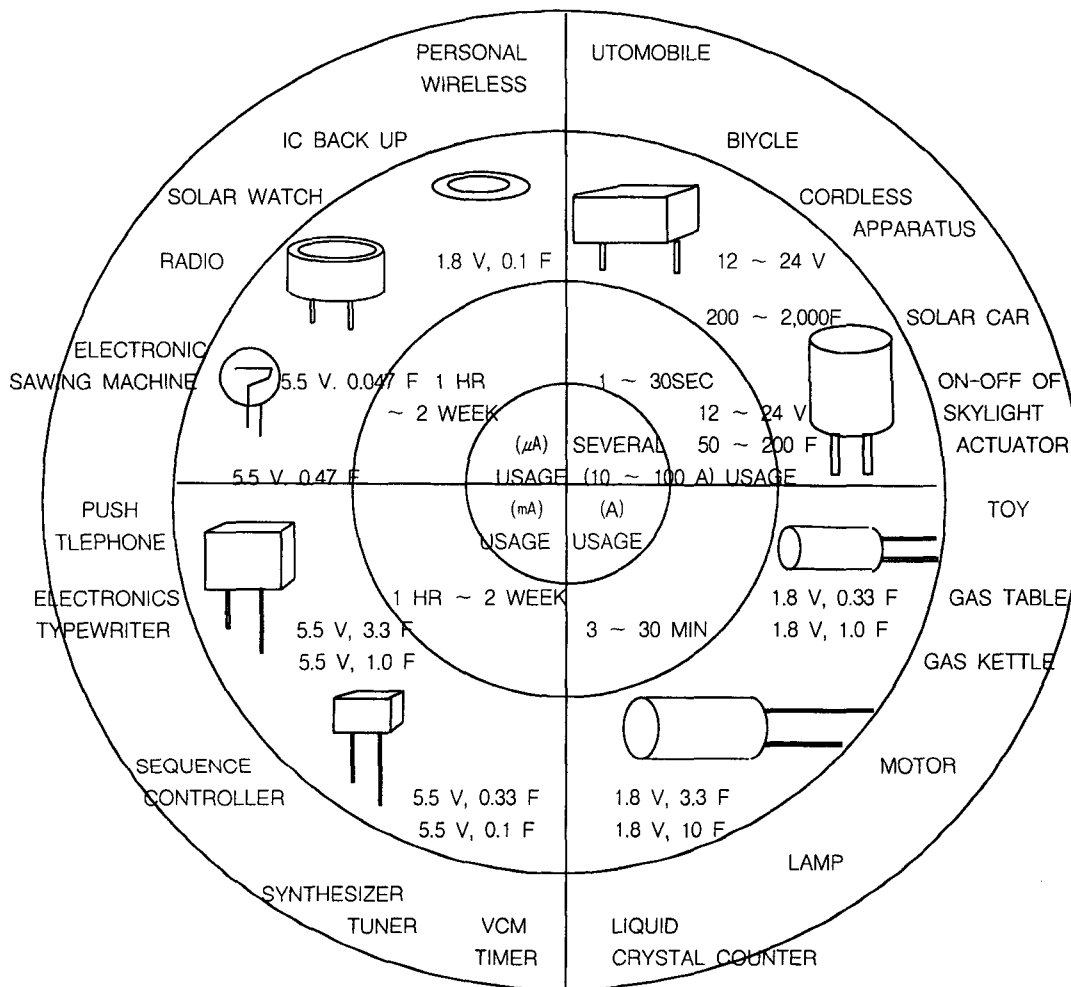
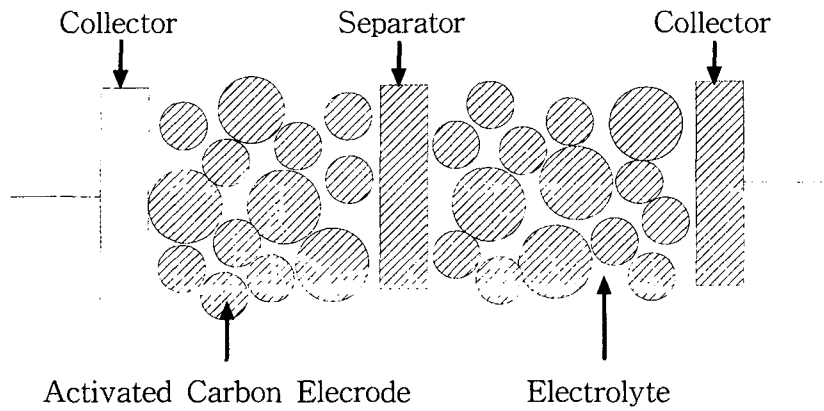
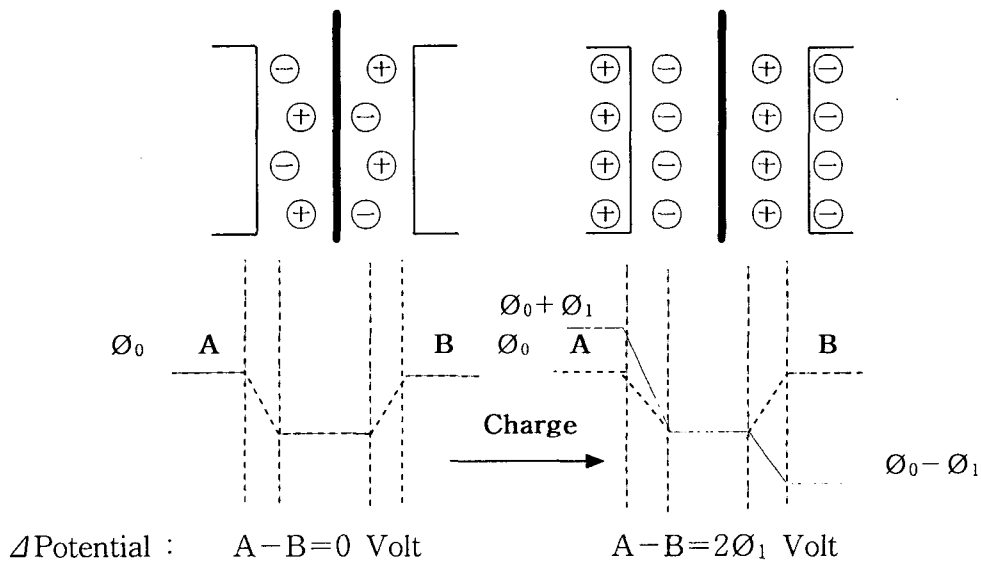


Fig. 1. Classification of super capacitor usages.



(A)



(B)

(C)

Fig. 2. Structure of super capacitor.

Fig. 2(B)와 같이 외부에서 전기에너지의 공급이 없는 상태에서는 내부의 전하분포가 불균일한 bulk 상태가 되어 전극간 전위차는 0이 된다. 그러나 Fig. 2(C)와 같이 충전 즉 전기에너지가 공급되면 내부의 전하분포가 균일하게 형성되어 전극간 전위차는 $2\Phi_1$ volt의 에너지가 축적된다. 여기에 전기에너지의 공급이 중단되어도 형성된

전기이중층은 소멸하지 않으며, 축적된 전기에너지가 유지된다. 축전된 전기에너지를 산술적으로 나타낸 것이 정전용량(Capacitance)이며 Fig. 3(A)와 같은 회로를 구성하여 측정한다.

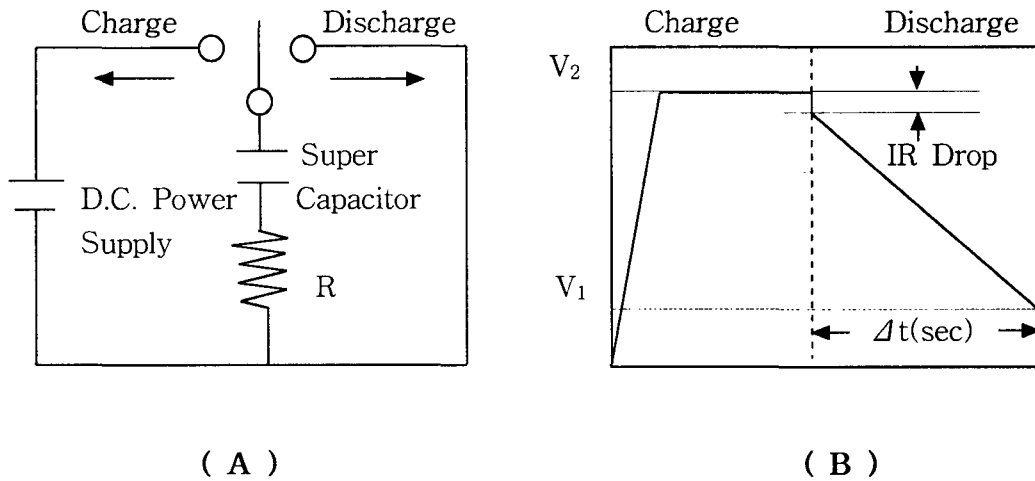


Fig. 3. Method of measuring capacitance during charge and discharge.

일반적으로 super capacitor의 정전용량은 식(1)과 같이 두 개의 다른 극간의 거리(d)와 반비례하며, 전해질의 유전상수(ϵ), 전극의 비표면적(A)과 비례한다[4].

$$C \propto (\epsilon \cdot A / d) \dots\dots\dots (1)$$

또한 제작된 Super capacitor의 정전용량은 식(2)와 같이 전기적으로 측정한다.

$$C = (\Delta t \cdot I / \Delta V) \dots\dots\dots (2)$$

Fig. 3(B)와 같이 super capacitor에 전기에너지를 공급하여 전압이 V_2 (Volt)전압까지 충전하여 I(A)정전류로 V_1 (Volt)전압까지 방전을 진행한다. 이때 방전시간 Δt (sec)를 측정하여 식(2)를 이용하여 정전용량을 계산한다.

따라서 두 전극 사이의 간격이 작을수록, 전해질의 유전상수 및 전극의 비표면적이 클수록 super capacitor의 정전용량은 증가한다. 또한 유기계 전해질은 분해전압이 3 V 정도이며, 분해전압이 1.23 V인 수용액계 전해질의 경우 보다 super capacitor의 체적이 2 ~3배 작은 특성이 있다[5,6,7].

3. 실험방법

Super capacitor는 활성탄 전극을 사용하여 비표면적이 크고 전해질과의 계면에서 형성된 전기이중층을 이용하여 전하를 축적하는 system으로 Farad급의 큰 정전용량 특성을 나타내며 충·방전 cycle에 의한 성능변화 및 열화가 극히 작은 특성을 가지고

있다[8]. 따라서 super capacitor의 전극은 전기전도도 및 비표면적이 큰 소재를 사용한다. 전기적 특성 중 정전용량과 내부저항 특성이 우수하기 위해서는 전극 소재의 자체 저항이 낮아야 하고, 정전용량이 고용량화하기 위해서는 다공질 구조체여야 하며, 다공질 구조 중 micropore size 및 분포제어를 통하여 super capacitor의 충·방전 특성을 나타낸다[9,10].

따라서 본 연구에서는 활성 탄소계 섬유포(CH720-20, Kuraray Chemical, Japan)를 사용하였으며, 집전체는 외부의 전기에너지를 내부 전극에 전달하는 역할을 하기 때문에 비저항이 낮은 carbon black을 사용을 이용하여 접착하였다.

Super capacitor의 이론 정전용량(C)은 식(1)과 같이 양극간 거리(d)에 반비례하고 전극 비표면적(A) 및 전해질 유전율(ϵ)과 비례한다. 따라서 양극간 거리(d)는 최소화하여야 하며, 격리막은 두 전극간의 접촉에 의한 단락을 방지하기 위해 사용된다. 따라서 이온의 흐름이 가능하고 고체상 전극의 접촉을 방지할 수 있는 소재인 다공질 polypropylene/polyethylene film(Celgard 3501)을 사용하였다.

또한 전해질은 solvent로 propylene carbonate(PC)와 γ -butyrolactone(GBL)를 사용하였고, 활성물질로 tetraethylammoniumtetrafluoroborate(TEABF₄), tetraethylammoniumhexafluorophosphate(TEAPF₆) 등을 사용하여 수분함수율(Karl-Fischer Moisture Titrator, MKS-210 Volumetric Titration, Kyoto Electrics, Japan)을 50ppm 이하로 제습 제조하여 사용하였으며, 각 전해질의 전기전도도(PCM3, Jenway Co, U.K.)를 측정하였다. 단위셀 제조는 활성탄소계 섬유포 전극을 20 × 20 × 0.8 mm로 cutting하여 Al foil에 carbon paste를 이용하여 접착한 후 온도 100 °C 이상, 압력 76 cmHg 만큼 감압하여 24시간 이상의 조건으로 건조시킨 후 전극에 PC + TEABF₄, PC + TEAPF₆, GBL + TEABF₄ 및 GBL + TEAPF₆ 전해질을 농도별(0.2, 0.4, 0.6, 0.8 및 1.0 N)로 0.2 ml 함침 시킨 후 gasket(Butyl Rubber)으로 밀봉하고 격리막을 전극과 전극간에 압착시켜 단위셀을 제조하였다. 이때 함침량은 전극 중량 대비 filling density 특성을 고찰하여 최적 함침량을 결정하였다[11]. 단위셀 제조 후 LCR meter(SR715, Stanford Research System, USA)를 이용하여 주파수 1 kHz에서 내부저항을 측정한 후 battery test system(BTCCS, Arbin, USA)을 이용하여 정전압 2.3 V, 10분간 충전 후 정전류 10 mA로 1.0 V까지 방전하면서 방전시간을 측정하여 정전용량을 계산하였다.

4. 실험결과

용매는 PC, GBL 활성물질은 TEABF₄, TEAPF₆를 사용하여 PC + TEABF₄, PC + TEAPF₆, GBL + TEABF₄ 및 GBL + TEAPF₆를 농도별(0.2, 0.4, 0.6, 0.8 및 1.0 N) 제조하여 전기전도도를 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 전해질의 전기전도도는 PC + TEAPF₆, PC + TEABF₄, GBL + TEAPF₆ 및 GBL + TEABF₄ 순서로 증가했고, 농도가 커질수록 증가하였다.

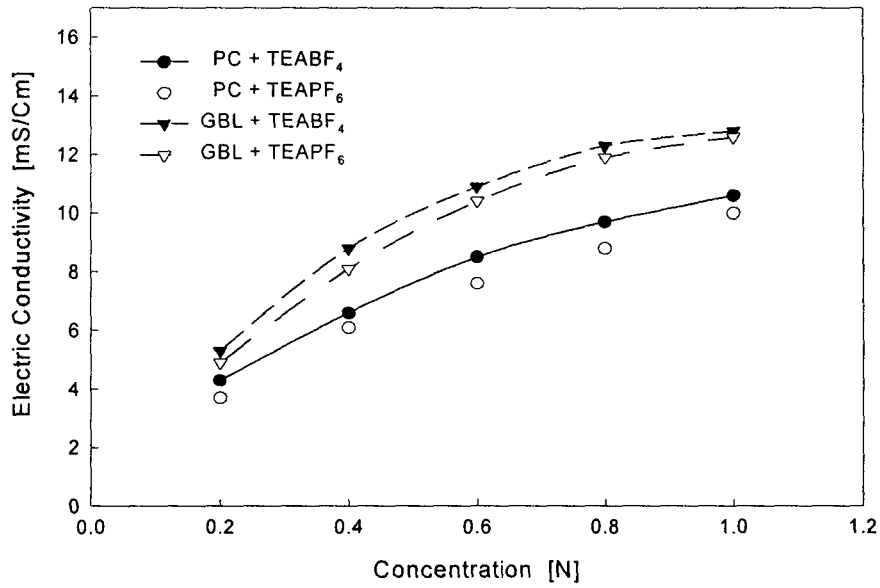


Fig. 4. Effect of electrolyte concentration on electric conductivity.

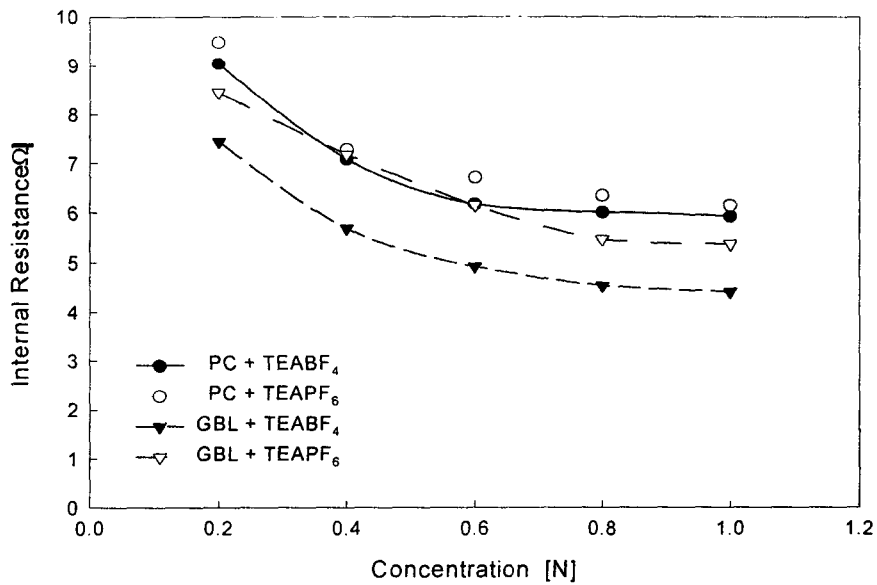


Fig. 5. Effect of electrolyte concentration on internal resistance.

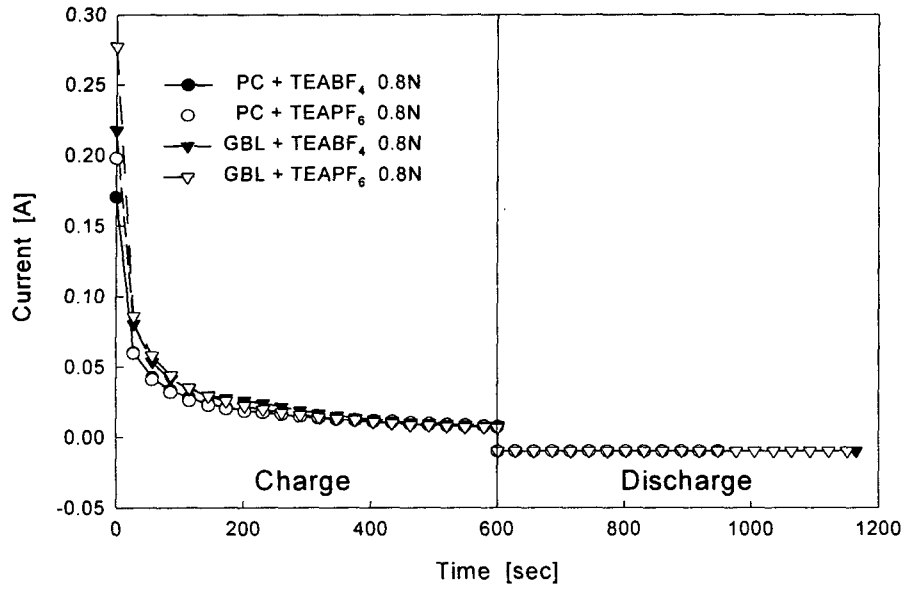


Fig. 5. Characteristics of charge-discharge current on time.

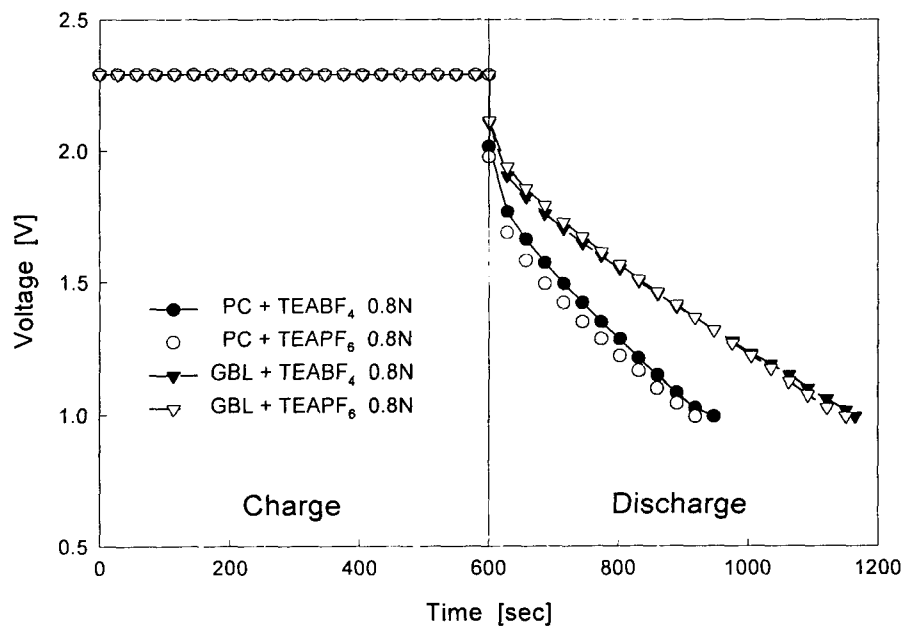


Fig. 6. Characteristics of charge-discharge voltage on time.

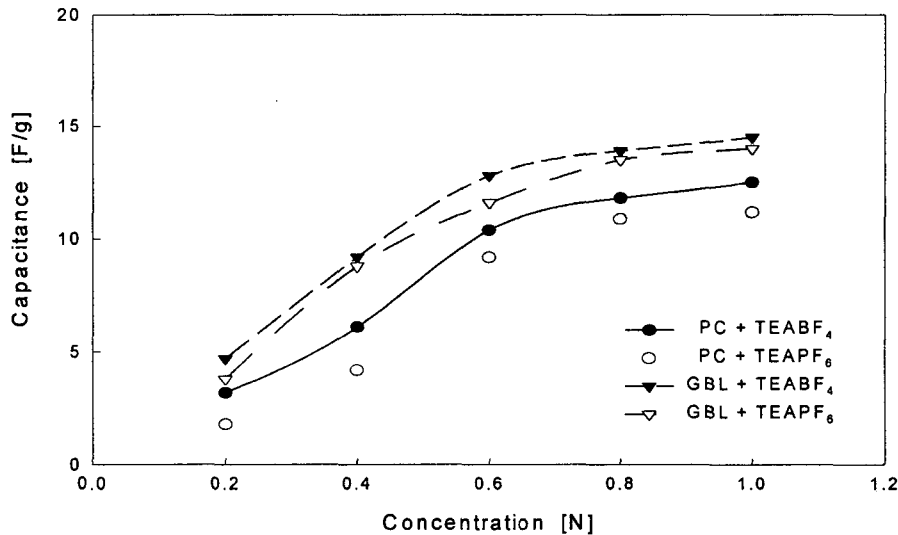


Fig. 7. Effect of electrolyte concentration on capacitance.

또한 단위셀을 제조하여 LCR meter를 이용하여 상온에서 내부저항을 측정한 결과 Fig. 5와 같이 GBL + TEABF₄, GBL + TEAPF₆, PC + TEABF₄ 및 PC + TEAPF₆ 순서로 증가하였으며, battery test system(BTCCS, Arbin, USA)을 이용하여 Fig. 5와 같이 정전압 2.3 V(V₂), 10분간 충전한 후 Fig. 6과 같이 10 mA 정전류로 1.0 V(V₁) 까지 방전하여 방전시간(Δt)을 측정하여 식(2)를 이용하여 정전용량을 측정한 결과 Fig. 7과 같이 PC + TEAPF₆, PC + TEABF₄, GBL + TEAPF₆ 및 GBL + TEABF₄의 순서로 정전용량이 증가하였다.

5. 결론

순간정전시 산업안전용으로 응용 가능한 super capacitor의 성능을 평가하기 위하여 내부 소재 중 전극과 전해질이 중요한 인자이며, 특히 내부저항, 정전용량 등 super capacitor의 전기적인 특성은 전해질의 전기전도도와 비례적인 상관관계가 있었다. 전해질의 전기전도도의 PC + TEAPF₆, PC + TEABF₄, GBL + TEAPF₆ 및 GBL + TEABF₄ 순서로 정전용량 및 내부저항과 동일한 우수한 특성을 나타내었다. 또한 전해질의 농도가 커질수록 전기전도도, 정전용량 및 내부저항 특성도 동일하게 우수하였다. 따라서 super capacitor의 설계시 전극뿐만 아니라 전해질의 특성을 고려하여 super capacitor를 설계하여야 한다.

참고 문헌

1. T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada, K. Kurihara S. Ohkubo and Y. Kimura, Proceedings of the 33rd *International Power Sources Symposium*, 6108(1988).
2. A. Nishino, *J. Power Sources* **60**, 137(1996).
3. B. E. Conway, *J Electrochem. Soc.*, **138**, 1539(1991).
4. T. Momma, X. Lia, T. Osaka, Y. Ushio and Y. Sawada, *J. Power Sources*, **60**, 249(1996).
5. G. Eggert and J. Heitbaum, *Electrochim Acta*, **31**, 1443(1986).
6. R. T. Atanasoski, H. H. Law, R. C. McIntosh and C. W. Tobias, *Electrochim Acta*, **32**, 877(1987).
7. F. Ossola, G. Pistoia, R. Seeber and P. Ugo, *Electrochim Acta*, **33**, 47(1988).
8. T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada, K. Kurihara S. Ohkubo and Y. Kimura, Proceedings of the 33rd *International Power Sources Symposium*, 618(1988).
9. Y. Kibi, T. Sato, M. Kurata, J. Tabuchi and A. Ochi, *J. Power Sources*, **60**, 219(1996).
10. T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada and K. Kurihara, *J. Power Sources*, **60**, 239(1996).
11. A. Yoshida, S. Nonaka, I. Aoki and A. Nishino, *J. Power Sources*, **60**, 213(1996).