

EDLC용 폴리머 겔 전해질

- Polymer Gel Electrolytes for EDLCs -

정세일 *, 정현철 **, 강안수 *

Abstract

The optimum polymer gel electrolyte composition ratio was 23 : 66 : 11 wt% of P(VdF-co-HFP) : PVP = 20 : 3), (PC : EC = 44 : 22) and TEABF₄. And the optimal thickness of polymer gel electrolyte was 50 μm . The electrochemical characteristics result of unit cell were 31.41 F/g of specific capacitance, and 3.21×10^{-3} S/cm of ion conductivity. Ion conductivity of polymer gel electrolytes decreased according to added PVP through impedance analysis, and it was higher in 7 wt%, but electrochemical characteristics of unit cell were better in 3 wt% PVP. And for excellent ion conductivity of polymer gel electrolytes, the use of a thin layer electrolyte(20 μm) was an effective method, but with unit cell application, the best thickness was 50 μm . Unit cell showed higher capacitance and more stable electrochemical performance when hot pressed between polymer gel electrolyte and electrode. This results from enhancement of the physical contact between the electrode and the polymer gel electrolyte and good accessibility of the liquid electrolyte to the electrode surface.

1. 서론

정보화 사회로 들어서면서 신뢰성이 높은 정보통신시스템이 요구되어 졌으며, 최근에는 노트북PC, 휴대전화, 캠코더 등의 휴대정보통신기기의 수요가 크게 증대되고 있으며, 이러한 시스템에 안정적인 전기에너지 확보가 절대적으로 필요하게 되었다. 또한 근자에 환경문제와 관련하여 이산화탄소 발생으로 인한 지구온난화를 방지하기 위해 청정 에너지원이 인류의 중요한 문제가 되었다. 이에 따라 태양광발전, 풍력발전의 도입, hybrid 자동차의 개발 등이 활발히 이루어지고 있으며 이들 * 명지대학교 화학공학과 이 효율적인 시스템이 되기 위해서는 우수한 에너지 축적 시스템이 요구되고 있다. 최근 이 같은 안정적인 전기에너지의 확보와 우수한 에너지 축적시스템의 양자를 만족하는 에너지 저장 시스템의 한가지로서 초고용량 커패시터 즉 전기이중층 커패시터(Electric Double Layer Capacitor, EDLC)가 관심의 대상이 되고 있다[1-2].

* 명지대학교 화학공학과

이는 EDLC가 갖는 에너지 저장 메커니즘이 산화·환원 과정이 있는 패러데이 과정(Faradaic process)의 메커니즘에 의존하는 배터리와는 달리, 매우 빠르고 가역적인 이온들의 물리적인 흡·탈착으로 생기는 전기이중층(electric double layer, EDL)에 의한 운동학적인 메커니즘에 기인하는 비패러데이(non-Faradaic process)과정인 것이어서 충전 속도가 빠르고 충·방전 효율이 배터리보다 높으며 충·방전 반복 사용 수명이 거의 영구적이기 때문이다[1].

현재 실용화에 있는 위성휴대폰에는 기존의 휴대전화기에 비하여 비교할 수 없을 정도의 고출력(20 ~ 30 W)이 요구된다. 또한 노트북PC의 경우에도 높은 출력(30 ~ 40 W)이 요구되며, 그밖에 전기자동차, 산업용 UPS, 로봇 등 반복적인 고출력부하를 요구하는 장치들은 기존 2차 전지로는 전지의 대형화 및 전지수명의 한계로 인하여 문제점이 드러나고 있으므로 고출력 밀도특성을 갖는 새로운 개념의 전원장치의 개발이 필요하다. 기존의 알루미늄전해콘덴서는 용량의 한계로 인하여 hybrid 전원용으로는 부피와 무게가 커지게 되어 적용이 불가능하였으나 최근 들어 기존 capacitor에 비하여 비약적으로 용량이 증대된 EDLC가 개발되었으며, 고출력 펄스 파워 능력과 고전압 에너지 저장능력으로 인하여 전지와 더불어 전기화학적 에너지 저장 장치, 대출력 펄스 파워 및 부하 평준화용으로 각광을 받고 있다.

특히 정밀 전기·전자 제품의 경박 단소화 및 휴대화 추세에 따라 EDLC도 박막화·소형화가 요구되어지고 있다. 또한 전기자동차의 실현을 위하여 EDLC의 고성능화 역시 중요한 문제가 되고 있다. 이와같은 요구에 부응할 수 있는 신형 EDLC 중의 하나가 고분자 젤 전해질(polymer gel electrolyte, PGE)을 이용한 EDLC이다. PGE를 이용한 EDLC는 기존의 액체 전해질을 이용한 EDLC가 가지는 액체전해질의 누액으로 인한 신뢰성의 문제, 제조비용의 고가, 박막화의 어려움, 고용량화의 어려움 등의 문제점을 보완해 줄 수 있는 차세대 EDLC이다. 유연성을 갖는 박막의 PGE를 이용한 EDLC는 휴대전화, 노트북PC, 캠코더 등과 같은 휴대용 코드리스 전자제품 뿐만 아니라 차세대 신용사회의 첨단 제품인 smart card용 메모리 백업용으로 사용될 수 있으며, 적층에 의한 고전압·대용량의 EDLC 개발이 용이하여 전기자동차용 보조전원으로도 응용이 가능하다.

PGE란 고분자 쇠에 이온 발생기를 가진 gel 형태의 고분자전해질을 말하는데 counter ion이 염전기적인 중성을 보여주고 있으며 건조상태에서 이 물질은 10^{12} S/cm 이하의 도전율을 나타내지만 물의 흡수에 의하여 커다란 전도성을 나타낸다[4].

Bell Communications Research, Inc.에서 개발한 PGE는 상온에서 10^{-3} S/cm 이상의 이온 전도도를 나타내고 전기화학적, 화학적 안정성이 우수하며 전지에 응용시 전지 특성 역시 우수하다고 보고 되어지고 있다. 현재는 Valence Technology, Ultralife, Duracell, Varta, Matsushita, Toshiba, Powerdex Division of Gould, General Motors 사들이 Bellecore 기술을 도입한 상태이다. 미국의 EIC lab.에서는 PGE로 poly[bis-((methoxyethoxy)ethoxy)phosphazene](MEEP)/LiN(CF₃SO₂)₂ 비용매 고분자 전해질계 및 우수한 이온 전도도를 갖는 가소화된 PGE의 시초라고 할 수 있는 PAN을 기초로 한 PGE인 PAN/EC, PC/LiClO₄의 가소화된 PGE 시스템을 개발하였으며 이들은 각각 상온에서 7×10^{-5} S/cm, 2×10^{-3} S/cm의 전도도를 나타내었다[4]. 최근에는 우수한 전도도와 열적 안정성을 지닌 P(VdF-co-HFP)를 이용한 PGE에 대한 연구가 활발하다[5, 6].

본 연구에서는 전기화학적 및 물리적 특성이 우수한 고분자인 P(VdF-co-HFP)를 기초로

PGE의 다량의 pore를 형성하기 위해 개공제인 PVP를, 가소제로 PC와 EC, 그리고 1M TEABF₄를 혼합하여 격리막과 전해액의 특성을 모두 가진 PGE를 제조하였다. P(VdF-co-HFP)와 PVP, 가소제 PC와 EC 또는 염의 조성에 따라 우수한 전기전도도, 넓은 전압범위(potential window), 넓은 사용 온도범위 및 기계적 안정성이 우수한 PGE를 제조하였고, 이를 적용하여 전기화학적 특성이 우수한 EDLC를 제조하는 것이 목적이다.

2. 실험 방법

2.1. 전극 제조

분말활성탄으로 BP-20(Kuraray Chem. ; 1,864 m²/g, 0.827 ml/g)와 MSP-20 (Kansai Coke & Chem. ; 2,190 m²/g, 1.02 ml/g)을, conducting agent로 Super P를, binder로 P(VdF-co-HFP)와 PVP(K-120, ISP Technologies)를 44 : 44 : 5 : 4.9 : 2.1 wt%의 일정 중량 비율로 배합하고, 분산매인 *n*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, Lancaster, 특급, England)로 mechanical stirrer를 이용하여 400 ~ 500 rpm의 일정속도로 mixing을 하였으며, 슬러지 상태의 혼합물을 Auto Film Applicator(CNI 로보틱스, 한국)을 이용하여 casting 후 120 °C에서 1 ~ 2시간 동안 건조하였다. 건조된 전극을 roll press를 가하여 29 ~ 30 μm의 두께로 3 × 3 cm²로 제작하였다.

2.2. 고분자 gel 전해질의 제조 및 특성 측정

염으로 TEABF₄, 가소제로 PC와 EC, 고분자로 P(VdF-co-HFP)와 PVP를 용매인 tetrahydrofuran(THF, Daejung, 1급, Korea)에 완전히 혼합하고 Auto Film Applicator를 이용하여 유리판 위에 casting하였다. casting 후 vacuum dry oven에서 1 ~ 2시간동안 120 °C로 건조하여 필름형태의 membrane을 제조한 후, 1M TEABF₄/PC의 전해액에 75.5 cmHg 압력의 잠압상태로 dipping하여 PGE를 제조하였다.

최적의 PGE를 제조하기 위하여 먼저 이온전도도를 향상시키기 위하여 개공재로서 PVP를 0, 3, 7 wt%를 첨가하여 PVP 첨가량을 최적화하고, 염의 함유량을 높이기 위하여 가소제를 PC : EC = 66 : 0 / 33 : 33 / 22 : 44 / 44 : 22 wt%로 바꾸어 최적의 가소제 함유량을 고정하였다. 또한 최적 두께를 구하기 위하여 20, 50, 80, 110 μm로 실험하여 최적 두께를 구하였다.

EDLC 단위셀 적용 시 고분자와 탄소전극 사이의 계면 저항을 최소화하기 위하여 120 °C로 1000 psi의 압력으로 hot pressing하여 비교분석하였다.

제조한 PGE는 SUS304(두께 30 μm)를 집전체로 사용하여 이온 전도도를 측정하였다. SUS304/고분자 gel 전해질/SUS304 형태로 셀을 조합해서 Frequency resonance analyzer(FRA, Solatron Ins. Lim., solatron 1260A, 10 μHz~32 MHz, frequency resolution 0.015 ppm, accuracy 0.31 %)로 임피던스(impedance)를 측정하여 PGE의 이온전도도(ionic conductivity)를 얻었다. Frequency range는 10 Hz ~ 1 MHz이었다. 임피던스가 실수축(Z')과 허수축(Z'')으로 그려질 때 실수축과 처음 만나는 점을 벌크 저항(R_b)이라 하는데 이것과 식(1)으로부터 이온전도도를 구할 수 있었다.

$$\sigma = \frac{l}{R_b \cdot S} \dots \dots \dots (1)$$

여기에서 σ 는 이온 전도도(S/cm), l 은 PGE의 두께이며, S 는 PGE의 면적이다.

제조한 전극을 SUS304(두께 30 μm)에 carbon paste(Everyohm 101S, Nippon Graphite, Japan)를 이용하여 접착한 후 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 동안 건조한 후 75.5 cmHg 압력으로 감압하여 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5시간 이상 건조하여 전극 내부의 수분을 제거하였다. 수분이 제거된 전극 표면에 전해액을 주입하고 PGE를 적층한 후 Al-PE bag으로 sealing하여 단위셀을 제작하였다. 단위셀을 작정한 후 impedance analyzer를 이용하여 임피던스 저항을 측정하였다. 충방전 시험기(Battery Test System, BTCCS, Arbin, USA)를 이용하여 정전류 30 mA로 충전하고 정전압 2.3 V로 30초간 충전한 후 정전류로 0 V까지 방전하고 이 때의 방전 시간을 측정하여 정전용량을 계산하였다.

3. 결과 및 토론

이온전도도를 향상시키기 위하여 개공재로서 PVP를 0, 3, 7 wt%를 첨가한 결과 PGE의 이온 전도도는 7 wt%일 때 5.97×10^{-3} S/cm으로서 가장 우수한 이온전도도를 보였으나(Fig. 1), 단위셀을 구성한 결과 Fig. 2에서와 같이 AC ESR이 3 wt%일 때 2.4 Ω 으로서 가장 우수하였다.

이는 PVP가 전해액인 PC에 용해되는 특성으로서 소량 첨가하여야 효과가 있음을 알 수 있었으며, 최적의 PVP 첨가량을 3 wt%로 정하였다.

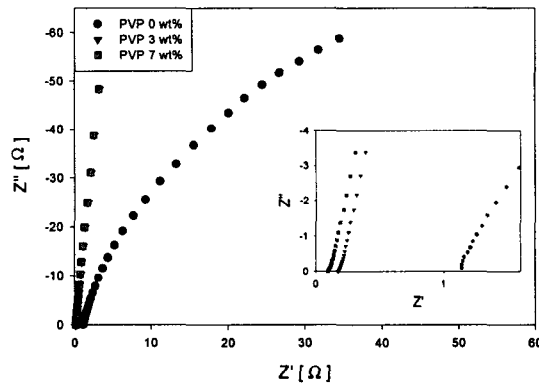


Fig. 1. Effect of PVP on PGE ion conductivity.

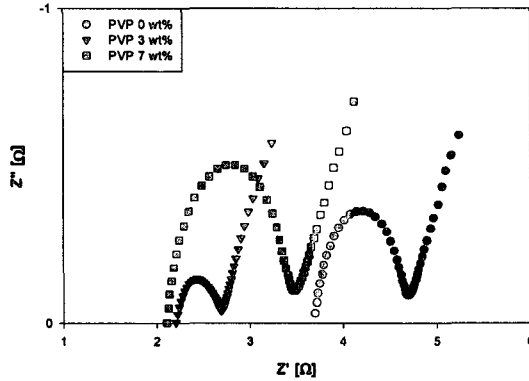


Fig. 2. Effect of PVP on unit cell Impedance.

염의 함유량을 높이기 위하여 PVP를 3 wt%로 고정하고 가소제를 PC : EC = 66 : 0 / 33 : 33 / 22 : 44 / 44 : 22 wt%로 함량비를 바꾸어 PGE의 이온전도도를 측정하였다. 그 결과 Fig. 3에서 보듯이 PC : EC = 33 : 33 wt%일 때 5.06×10^{-3} S/cm으로서 가장 우수한 결과를 보였다. 단위셀에 적용하여 15cycle 동안의 용량 특성(Fig 4)을 분석하였다. 그 결과 전도도 결과와는 달리 PC : EC = 44 : 22 wt%의 가소제 함량 결과가 가장 우수하였다. 이는 가소제 함량 별로 고분자 사슬 구조가 바뀔 수 있으며, PC : EC = 44 : 22 wt%에서 염의 함유량이 월등함을 실험을 통해서 알 수 있었으며, 최적 가소제 함량으로 고정하여 두께 실험을 행하였다.

두께의 최적화를 위하여 PGE를 20, 50, 80, 110 μm 으로 바꾸어 PGE의 전도도와 단위셀의 용량특성을 각각 Fig. 5과 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5에서 20 μm 에서 가장 우수한 임피던스 특성을 보였으나 식 (1)에 전도도는 두께에 비례하므로 계산 결과 50 μm 에서 가장 높은 3.29×10^{-3} S/cm 이온 전도도를 나타내었고, Fig. 6에서 보듯이 50 μm 에서 가장 우수한 사이클 특성을 보였으며, 20 μm 는 초기 특성은 우수하나 사이클 횟수가 늘어남에 따라 특성이 급격히 저하되었다. 결과적으로 PGE의 최적 두께가 50 μm 임을 알 수 있었다.

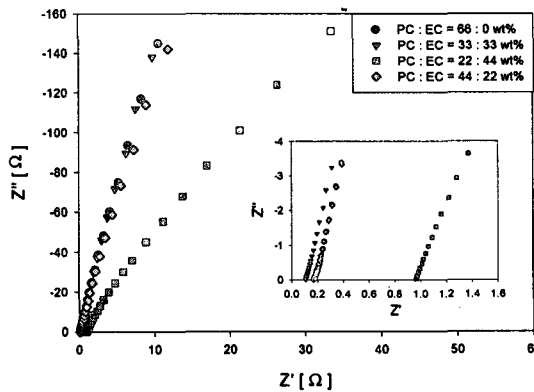


Fig. 3. Effect of plasticizer on PGE ion conductivity.

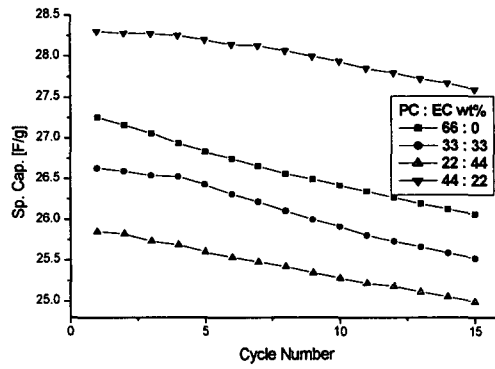


Fig. 4. Effect of plasticizer on unit cell ch./disch. cycle characteristic.

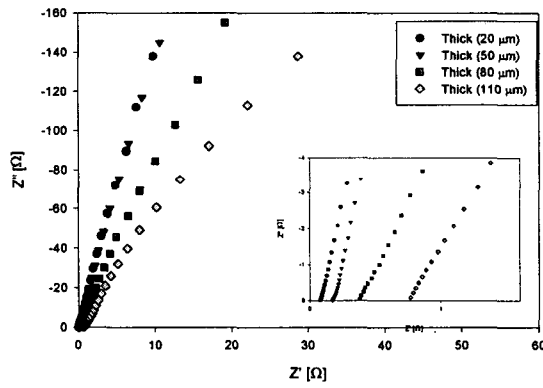


Fig. 5. Effect of thickness on PGE ion conductivity.

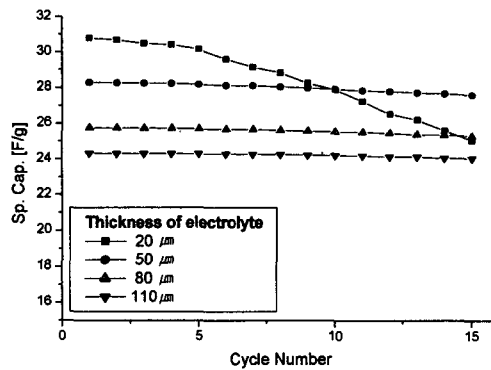


Fig. 6. Effect of thickness on unit cell ch./disch. cycle characteristic.

4. 결 론

최적의 PGE의 비합은 P(VdF-co-HFP) : PVP : PC : EC : TEABF₄ = 20 : 3 : 44 : 22 : 11 wt%이었고, PGE의 최적 두께는 50 μ m임을 알 수 있었다. 최적화된 PGE의 이온 전도도는 3.29×10^{-3} S/cm이었고, 단위셀의 비정적 용량은 31.41 F/g이었다.

PVP를 첨가함에 따라 PGE의 이온전도도는 우수였으며, 그 결과 7 wt%에서 가장 낮았으나 단위셀 적용 시 3 wt%에서 가장 우수한 전기화학적 특성을 보였으며, 이는 PVP가 전해액에 용해되는 특성 때문이었다. 가소제에 따라 고분자 사슬 구조가 변함을 단위셀 적용 시 알 수 있었으며, PC : EC = 44 : 22 wt%에서 가장 우수함을 알 수 있었다. 단위셀 적용 시 열 압착하여 고분자와 전극간의 계면저항을 줄여 전기화학적 특성 향상을 이룰 수 있었다.

5. 참 고 문 헌

- 1] B. E. Conway, "Electrochemical Supercapacitor", Kluwer Academic and Plenum Publishers, New York(1999).
- 2] 이철태, 김종휘, 조병원, "초고용량 capacitor의 기술과 전망", 공업화학 전망, 2, 16(999).
- 3] M. B. Arnd and M. Duclot, Eur. Pat. 0013109, Prior. Fr. 7832976.
- 4] J. K. Park and H. K. Lee, "Trend in the Research and Development of the Polymer Electrolyte", *Polymer Science and Technology*, 9(2), 125(1998).
- 5] M. Cheryan, "Ultrafiltration and Microfiltration Handbook", Technomic Publishing Co., Lancaster, PA(1998).
- 6] T. Michot, A. Nishimoto, M. Watanabe, "Electrochemical properties of polymer gel electrolytes based on poly(vinylidene fluoride) copolymer and homopolymer", *Electrochim. Acta*, 45(8-9), 1347(2000).