

활성탄소계 섬유포 전극을 이용한 전기이중층 커패시터용 유기 전해액의 제조

Fabrication of Organic Electrolytes for Electric Double Layer Capacitor with Activated Carbon Cloth Electrode

강안수

An-Soo Kang

Abstract

Electrochemical characteristics of activated carbon fiber cloth(ACFC) electrode were studied with propylene carbonate(PC), γ -butyrolactone(GBL) and N,N-dimethyl-formamide(DMF) as a solvent and tetraethylammoniumtetrafluoroborate(TEABF₄), tetraethylammoniumhexafluorophosphate(TEABF₆), tetrabutylammoniumtetrafluoroborate(TBABF₄) and tetrabutylammonium hexafluorophosphate(TBAPF₆) as an electrolytes(active material). The concentrations of electrolytes were in the range of 0.2~1.2 N, the volume ratios of PC and DMF as a mixed solvent system, were 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, and 40:60 vol%. Electrochemical characteristics such as electric conductivity, internal resistance, and electric capacitance of fabricated unit cells were measured after the moisture of activated material was removed with molecular sieve.

Electrochemical characteristics were better in mixed solvents system than in mono solvent system. The mono solvent system of 1.0 N electrolyte of GBL/TEABF₄ with activated carbon cloth electrodes showed better result but the mixed solvent system with PC and DMF/TEABF₄(50:50 vol%) and the concentration of 1.0 N electrolyte showed the best characteristics. Internal resistance was 3.47 Ω and specific capacitance was 19.1 F/g respectively.

1. 서론

최근 전자기술의 발전과 신제품 개발을 통해 가정용, 산업용으로 사용되는 각종 전자기기 및 microcomputer 등의 IC memory가 폭넓게 이용되고 있다. 그러나 계절별, 시간대별로 에너지의 생산과 소비가 불균형을 이루어 전원이 순간적인 정전 또는 차단에 의해 전압이 일시적으로 차단되어 기기의 오동작이 발생할 우려가 있다. 이에 따른 기기의 memory 및 정보의 손실로 인한 경제적 손실이 예상되며 엘리베이터 등의 작동정지에 따른 위험 발생, 화학공장 제어기능 정지에 따른 독극물 유출 및 심야 도로표식 소등에 따른 교통사고 유발 등 각종 안전사고 발생도 예상이 된다.

따라서 전원의 순간 정전시 memory 손실방지를 위한 IC회로 전류공급 및 주요기기 작동을 위한 보조전원으로서 back-up 전원용 device가 요구되며, 그 대책으로 Ni-Cd전지, Ni-MH전지 및 Li전지 등의 2차 전지를 널리 이용하고 있다. 그러나 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. Li전지의 과충전 또는 고온 상태에서의 폭발 위험성 방지 및 제조공정의 단순화 등의 개선이 요구된다.

이러한 문제해결 대책으로서 현재 capacitor와 전지의 기능을 합친 개념의 고성능 전기이중층 커패시터 개발이 주목 받고 있다. EDLC는 활성탄 분극성 전극과 전해질 계면에 생기는 전기이중층을 이용한 condenser로 전기화학적 산화·환원 반응에 의한 전지에 반해 물리적 흡·탈착을 이용하기 때문에 충전속도가 빠르고, 반영구적인 10만회 정도의 cycle 수명특성을 나타내고 충방전 과전압이 없고 내구온도가 넓으며 무공해 등 많은 장점을 갖고 있기 때문에 지구환경에 적절한 energy 저장 제품이다 [1]. EDLC는 순간 충전이 가능한 축전 system으로 응용 분야가 다양하며 최근 각종 전자제품에 적용하고 있다.

Nishino [2]는 태양전지, 납축전지 등 전지와 EDLC를 병합하여 사용하는 hybrid system 개발 등이 활발히 진행되고 있고 현재 세계 시장 동향과 기술적 추세에 대하여 언급하였다.

특히 Conway[3]는 EDLC에 대한 직·병렬의 연구가 활발히 진행됨에 따라 EDLC의 대용량화 실현과 장수명화가 가능해졌으며, 전기자동차의 전원으로 사용하는 2차 전지의 전기적 성능에 의한 전기자동차의 주행 특성 향상(load leveling) 및 자동차의 시동용 등으로 그 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 최근 각종 구동기기 등의 전원 및 보조전원으로서 EDLC의 고에너지 밀도화에 관심이 집중되고 있다[4-5].

또한 지속적인 신소재 개발에 의하여 장치 고용량의 EDLC의 에너지 밀도를 종래 전지 수준으로 개발하여 전기자동차 이외의 각종 분야에서도 실용화 보급될 것으로 기대되고 있다[2]. 활성탄소계 섬유포 전극을 이용한 연구는 Momma 등[6]이 방전시 탈기와 ACF를 금으로 처리하여 내부저항을 감소시켰고 전류밀도의 변화에 대한 정전용량이 증가한다고 보고하였다. Tanahashi 등[7,8]은 phenol, rayon 및 polyacrylonitrile(PAN)계 활성탄 섬유포 전극을 이용하여 세공의 입자분포가 큰 영향을 미치고 내부저항은 유기전해액의 전도도에 영향을 받는다고 보고하였다.

본 연구에서는 전기적 특성이 우수한 EDLC를 제조하기 위하여 높은 전기전도도, 넓은 전압범위 및 사용 온도범위가 넓은 전해질과 용매를 선택하여 전해액의 전기화학적 특성을 연구하는 것이 목적이다.

2. 실험 방법

2.1. 실험재료

Phenol 수지를 원료로 한 활성탄소계 섬유포(activated carbon fiber cloth, CH720-20, Kuraray Chem .Co., Japan)전극을 사용하였고 집전체는 외부의 전기에너

지를 내부 전극에 전달하는 역할을 하기 때문에 비저항이 낮은 금속소재, 전도성 polymer 등을 사용하는데 본 실험에서는 aluminium 금속박(두께 : 60~90 μm)을 사용하였으며, 전극과 집전체를 carbon paste(Everyohm 101S, Nippon graphite)를 이용하여 접착하였다.

격리막으로는 저밀도이며 다공질인 polypropylene/polyethylene film(Celgard 3501)을 사용하였다.

전해액 제조에서 용매로는 PC(특급, Junsei), GBL(특급, Aldrich) 및 DMF(특급, Aldrich) 등을 사용하였고, 전해질로서 TEABF₄(특급, Fluka), TEAPF₆(특급, Fluka), TBABF₄(특급, TCI) 및 TBAPF₆(특급, TCI) 등을 각 용매에 일정 농도별로 용해하여 수분함수율을 50 ppm 이하로 제습하여 사용하기 위하여 molecular sieve(sodium alumino-silicate, Sigma)에 24시간 이상 침적시켜 제습하여 제조하였다.

2.2. 전기화학적 특성 측정

전해액의 전기전도도는 conductivity meter(PCM3, Jenway Co, U.K.)로 측정하였다. 기본 단위 cell 제조 후 LCR meter(SR715, Stanford Research System, USA)를 이용하여 주파수 1.0 kHz에서 내부저항을 측정된 후 impedance analyzer(Solatron Ins. Lim., solatron 1260A, 10 μHz ~32MHz, frequency resolution 0.015ppm, accuracy 0.1%, 0.1°)로 확인하였고 battery test system(BTCCS, Arbin, USA)을 이용하여 정전압 2.3 V, 10분간 충전 후 정전류 10 mA로 1.0 V 까지 방전하면서 방전시간을 측정하여 정전용량을 계산하였다.

2.3. 기본 단위 cell 제조

기본 단위 cell 제조는 활성탄소계 섬유포 전극을 20×20×0.8 mm로 cutting하여 aluminium 금속박에 carbon paste를 이용하여 접착한 후 dry oven을 이용하여 온도 100 °C, 6시간 동안 gel 상태의 carbon paste를 건조한 후 vacuum dry oven을 이용하여 온도 100 °C, 압력 75.5 cmHg 진공으로 감압하여 24시간 이상의 조건으로 전극내 수분을 완전 건조하였다.

건조된 전극에 전해액으로 용매와 전해질을 PC + TEABF₄, PC + TEAPF₆, GBL + TEABF₄, GBL + TEAPF₆, PC + TBABF₄, PC + TBAPF₆, GBL + TBABF₄ 및 GBL + TBAPF₆로 변화시켰고 혼합용매에서는 PC:DMF + TEABF₄ 전해액을 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 및 1.2 N의 농도별로 0.2 mL 함침시킨 후 절연성 gasket(butyl rubber)으로 밀봉하고 격리막을 전극과 전극사이에 위치하여 bolt와 nut를 이용하여 압착시켜 Fig. 1과 같이 기본 단위 cell을 제조하였다. 이 때, 함침량은 전극 중량 대비 filling density 특성을 고찰하여 최적 함침량을 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전극의 표면구조 관찰

Fig. 2는 본 연구에 사용된 활성탄소계 섬유포의 표면 SEM 사진을 나타낸 것이다. SEM 사진을 통하여 섬유 자체에 세공(pore) 구조를 가지고 있으며 전극밀도가 크다는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 3은 활성탄소계 섬유포의 세공분포이며 세공크기는 15.6 Å에서 분포가 밀집된 형상을 나타냈다. 비표면적은 1748 m²/g(BET 측정법)이었으며, 세공크기 20 Å 이상 분포 중 BJH 방법으로 측정한 흡착세공부피(mesopore)는 0.03620 cc/g이었다.

3.2. 전해액의 전기전도도 측정

Fig. 4는 여러 전해액의 전기전도도를 나타내었다. 이 때 용매는 PC, GBL를, 전해질은 TEABF₄, TEAPF₆, TBABF₄ 및 TBAPF₆를 사용하여 PC + TEABF₄, PC + TEAPF₆, GBL + TEABF₄, GBL + TEAPF₆, PC + TBABF₄, PC + TBAPF₆, GBL + TBABF₄ 및 GBL + TBAPF₆를 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 및 1.2 N 농도별로 전해액을 제조하여 전기전도도를 측정하였다. 전해액의 전기전도도는 PC + TBAPF₆, PC + TBABF₄, GBL + TBAPF₆, GBL + TBABF₄, PC + TEAPF₆, PC + TEABF₄, GBL + TEAPF₆ 및 GBL + TEABF₄의 순서로 증가하였고, 농도가 커질수록 증가하였지만 1.0 N 농도 이상에서는 이온의 활동도가 감소하여 현저히 전기전도도가 감소하였다.

결과적으로 butyl기 보다 ethyl기가, -PF₆계 관능기 보다 -BF₄계 관능기의 전기전도도가 우수하였고, PC보다 GBL 용매계가 높은 전기전도도 특성을 나타내었다.

또한 혼합용매로 PC와 DMF를 50:50 vol%로 혼합하고 전해질로 TEABF₄를 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 및 1.2 N 농도별로 제조하여 측정한 결과, 혼합 용매계가 PC, GBL 등 단일 용매계보다 우수한 전기전도도 특성을 나타냈으며, 이 경우에도 농도가 커질수록 전기전도도가 증가했지만, 1.0 N 농도 이상에서는 감소하였다.

따라서 혼합용매의 경우가 단일 용매를 사용할 때 보다 우수한 전기전도도 특성을 나타내었으며, 전해질의 농도가 증가할수록 이온 생성량이 증가하여 전기전도도가 증가함을 관찰할 수 있었다. 그러나, 1.0 N 농도 이상에서는 전해액내 전해질의 포화에 따른 석출이 발생하여 전기전도도가 감소하였다.

3.3. 기본 단위 Cell의 내부저항

전해액의 용매는 PC, GBL과 전해질로 TEAPF₆와 TBAPF₆를 사용하여 PC + TEAPF₆, GBL + TEAPF₆, PC + TBAPF₆, GBL + TBAPF₆를 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 및 1.2 N 농도별로 전해액을 제조한 후, 기본 단위 cell을 제조하여 LCR meter를 이용하여 상온에서 cell 내부의 전해액, 집전체, 격리막 및 전극의 저항을 합친 전체 내부저항을 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 내부저항이 GBL + TEAPF₆, PC + TEAPF₆, GBL + TBAPF₆ 및 PC + TBAPF₆의 순서로 증가하였다.

전해질을 -BF₄계 관능기로 고정하고 용매를 변화시켜 내부저항을 측정한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 내부저항이 PC:DMF + TEABF₄, GBL + TEABF₄, PC + TEABF₄, GBL + TBABF₄ 및 PC + TBABF₄의 순서로 증가하였다.

Fig. 5와 Fig. 6의 결과로부터 측정결과 따라서 butyl기 보다 ethyl기가 -PF₆계 관

능기보다 $-BF_4$ 계 관능기의 내부저항 특성이 우수하였고, PC, GBL 용매계보다 혼합용매계로 PC 와 DMF를 50:50 vol%로 혼합한 경우 가장 우수한 내부저항 특성을 나타내었다[9]. 이러한 결과는 양이온 반경 크기 순서($TEA^+ < TBA^+$), 음이온 반경 크기 순서($BF_4^- \leq ClO_4^- < PF_6^-$)와 상관 관계를 나타내었다. 양이온, 음이온 반경이 작을수록 EDLC의 내부저항은 우수한 특성을 나타내었다[9]. 이와 같은 현상은 Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 활성탄 섬유포 전극의 세공의 크기가 10~30 Å으로 전해질 이온의 크기가 적당하며 세공내를 출입하기 용이하기 때문이다[1]. 그리고 Fig. 4와 일치하는 현상으로 각 전해액 공통으로 1.0 N 농도에서 가장 우수한 내부저항 특성을 나타냈으며 전기 전도도 특성과 동일한 결과를 나타내었다.

3.4. 비정전용량

전해질을 $-BF_6$ 계 관능기로 고정하고 용매를 변화시켜 비정전용량을 측정된 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 비정전용량이 PC + TBAPF₆, GBL + TBAPF₆, PC + TEAPF₆ 및 GBL + TEAPF₆의 순서로 증가하여 최고 9.92 Ω이 되었다.

전해질을 $-BF_4$ 계 관능기로 고정하고 용매를 변화시켜 비정전용량을 측정된 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 비정전용량이 PC + TBABF₄, GBL + TBABF₄, PC + TEABF₄, GBL + TEABF₄ 및 PC:DMF + TEABF₄의 순서로 증가하였고 PC:DMF + TEABF₄의 경우 비정전용량이 19.1 F/g 으로 다른 연구자[6-8]보다 우수한 결과를 나타내었다.

따라서 기본 단위 cell의 비정전용량, 내부저항 특성과 전기전도도는 상관 관계가 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결론

PC와 GBL의 단일용매 및 PC와 DMF를 일정 용적비의 혼합용매에 TEABF₄, TEAPF₆, TBABF₄ 및 TBAPF₆를 전해질로 사용하여 전해액을 제조하였다. 온도, 농도 및 함침량의 변화에 따른 각 전해액의 전기전도도를 측정하였고, 활성탄소계 섬유포 전극을 사용하여 기본 단위 cell을 제조한 후 내부저항과 비정전용량을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전기전도도는 용매로 PC < GBL < PC + DMF(50:50 vol%), 전해액으로는 $-PF_6^- < -BF_4^-$ 및 butyl < ethyl계 관능기의 순서로 이온 반경이 작을수록 증가하였다.
2. EDLC의 내부저항은 용매 PC + DMF(50:50 vol%)와 전해질 TEABF₄의 경우 3.47 Ω, 비정전용량은 19.1 F/g으로 우수한 특성을 나타내었다.
3. 혼합용매계(PC+DMF)의 비정전용량은 용적비로 (40:60)<(80:20)<(90:10)<(70:30)<(50:50), 내부저항은 용적비로 (50:50)<(80:20)<(90:10)<(70:30)<(40:60)의 순서로 증가하였고, TEABF₄를 전해액으로 사용시 단일 용매계인 GBL보다 혼합용매계 50:50 vol%에서 높은 전기전도도를 나타내어 우수한 결과를 확인할 수 있었다.
4. 전해액 농도의 증가에 따라 이온의 mobility가 증가하여 비정전용량은 0.2<0.4<0.6 <0.8<1.0 N, 내부저항은 1.0<0.8<0.6<0.4<0.2 N의 순서로 증가함을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 西野 敦, 直井 勝彦, “大容量キャパシタ技術と材料 ~電氣二重層キャパシタとウルトラキャパシタの最新動向~, CMC, 東京(1998).
2. A. Nishino, “Capacitors ; Operating Principles, Current Market and Technical Trends”, *J. Power Sources*, **60**, 137(1996).
3. B. E. Conway, “Transition form Supercapacitor to Battery Behavior in Electrochemical Energy Storage”, *J Electrochem. Soc.*, **138**, 1539(1991).
4. W. J. Sarjeant, J. Zirnheld and F. W. MacDougall, “Capacitors”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **26**, 1368(1998).
5. S. T. Mayer, R. W. Pekala and J. L. Kaschmitter, “The Aerocapacitor: An Electrochemical Double-Layer Energy-Storage Device”, *J. Electrochem. Soc.*, **140**(2), 446(1993).
6. T. Momma, X. Liu, T. Osaka, Y. Ushio and Y. Sawada, “Electrochemical Modification of Active Carbon Fiber Electrode and its Application to Double-Layer Capacitor”, *J. Power Sources*, **60**, 249(1996).
7. I. Tanahashi, A. Yoshida and A. Vishino, “Properties of the Electric Double Layer Capacitors Composed of Activated Carbon Fiber Cloth Electrodes and an Organic Electrolyte”, *Electrochemistry*, **56**(10), 892(1988).
8. I. Tanahashi, A. Yoshida and A. Vishino, “ Electrochemical Characterization of Activated Carbon Fiber Cloth Polarizable Electrodes for Electric Double Layer Capacitors”, *J. Electrochem. Soc.*, **137**(10), 3052(1990).
9. M. Morita, M. Goto and Y. Matsda, “Ethylene Carbonate-based Organic Electrolytes for Electric Double Layer Capacitors”, *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 901(1992).

♣ 강 안 수

연세대학교 화학공학과에서 학사, 석사, 박사학위를 취득하였으며 독일 Karlsruhe 및 일본 Yokohama 대학교에서 연구하였고, 현재 명지대학교 세라믹 화학공학부 화학공학전공 교수로 재직중이다. 관심분야는 전기이중층 커패시터, 폴리술폰계 이온교환막, bipolar 막을 이용한 전기투석, 대용량 전바나듐계 레독스 흐름 전지, 유기물질의 반응 추출에 관한 연구 등이다.

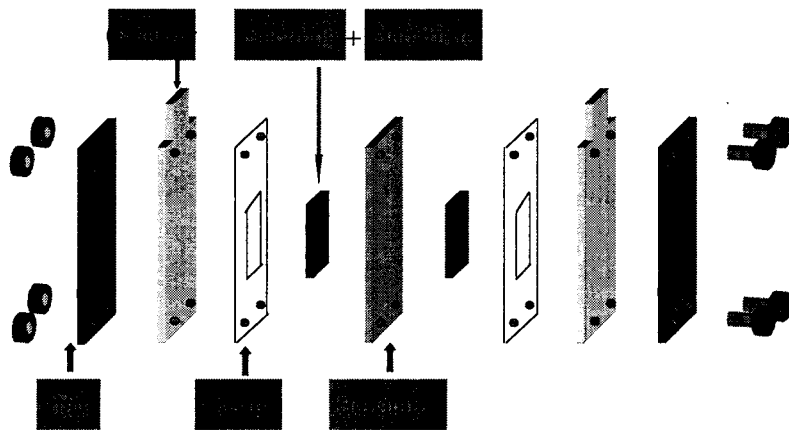


Fig. 1. Structure of unit cell of electric double layer capacitor.

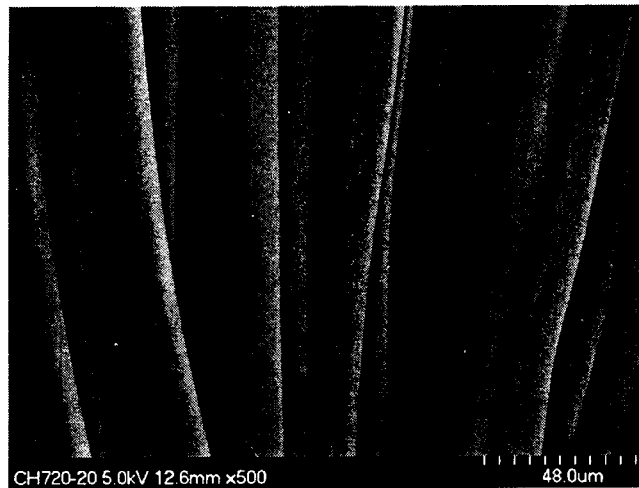


Fig. 2. SEM photographs of CH720-20 activated carbon cloth.

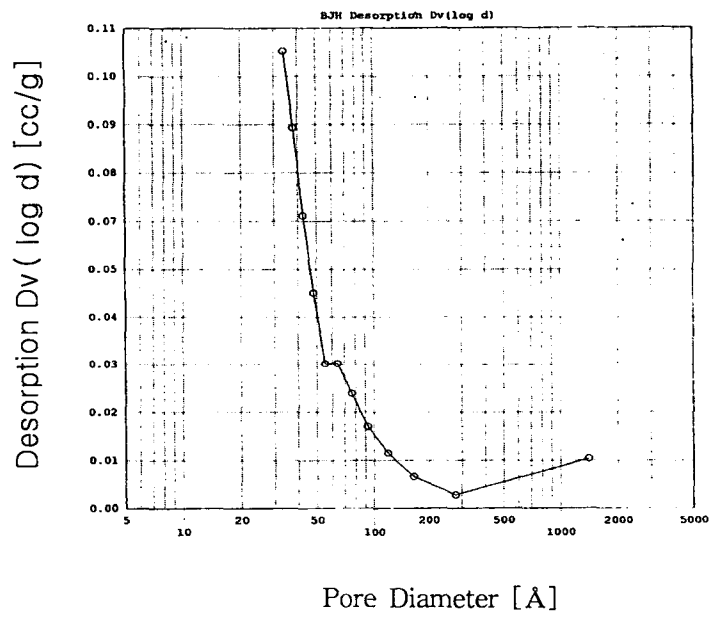


Fig. 3. Pore diameter vs, pore volume in case of CH720-20 activated carbon cloth.

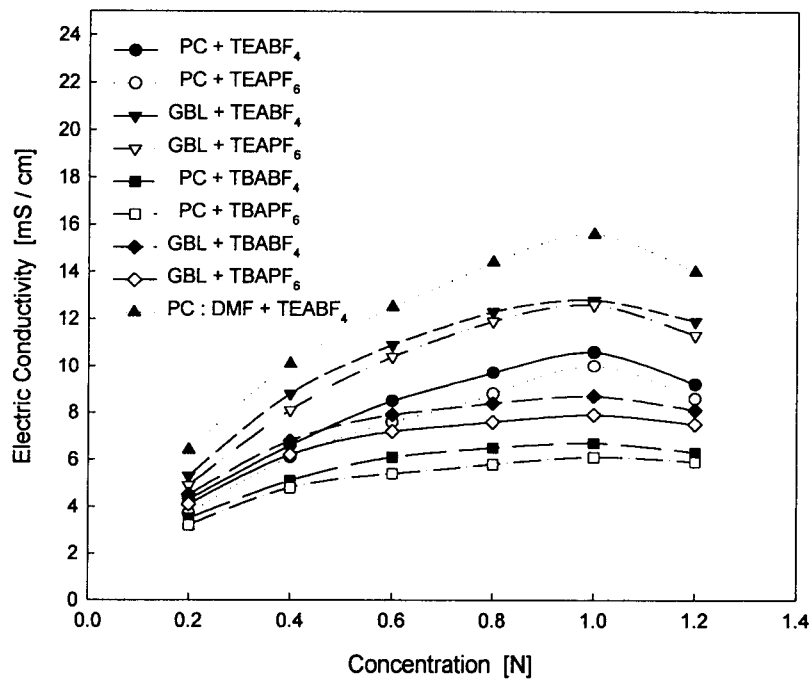


Fig. 4. Electric conductivity of various electrolytes in PC, GBL and PC-DMF mixture as a function of TEABF₄ concentration.

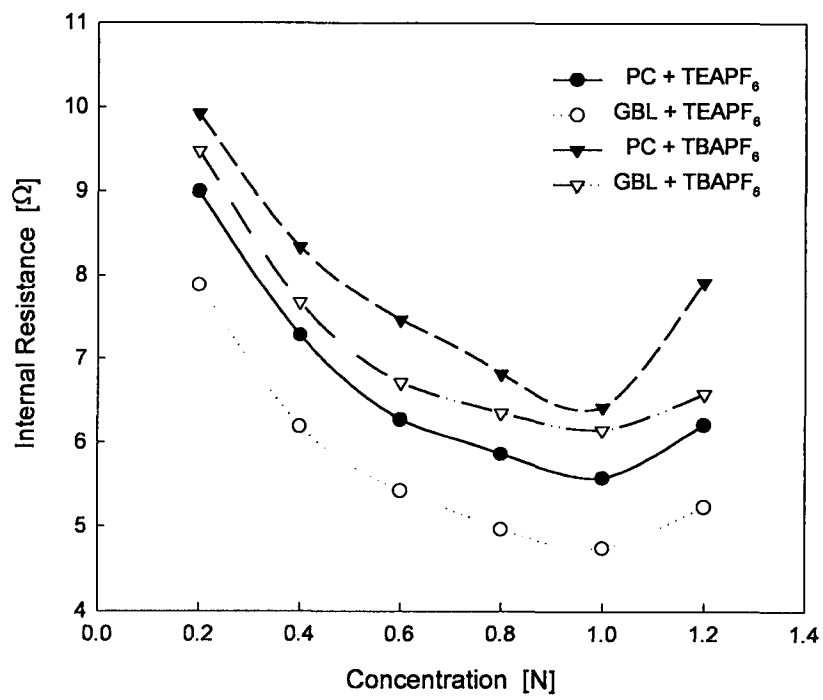


Fig. 5. Internal resistances of activated carbon cloth electrodes with various electrolytes in PC and GBL as a function of concentration.

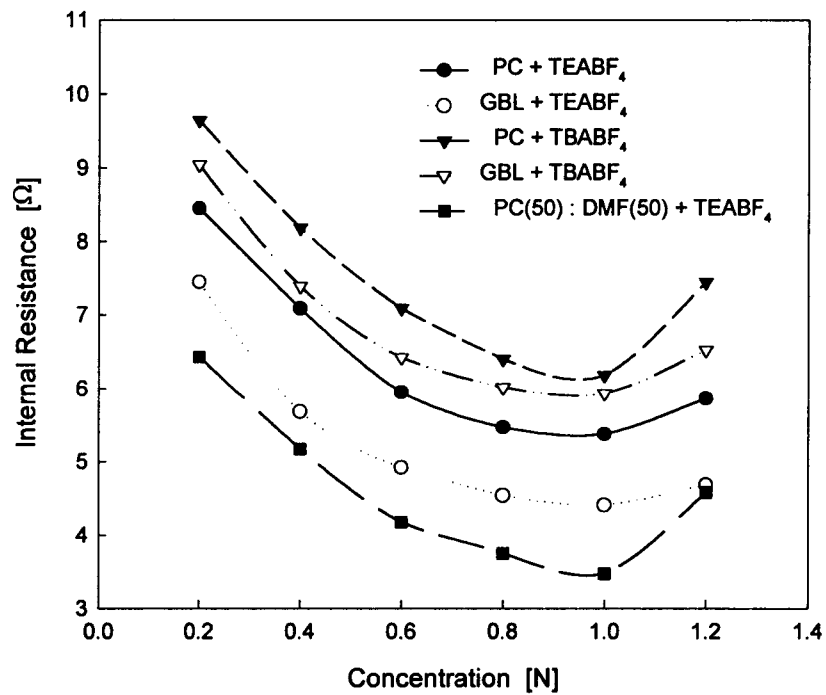


Fig. 6. Internal resistances of activated carbon cloth electrodes with various electrolytes in PC, GBL and DMF as a function of concentration.

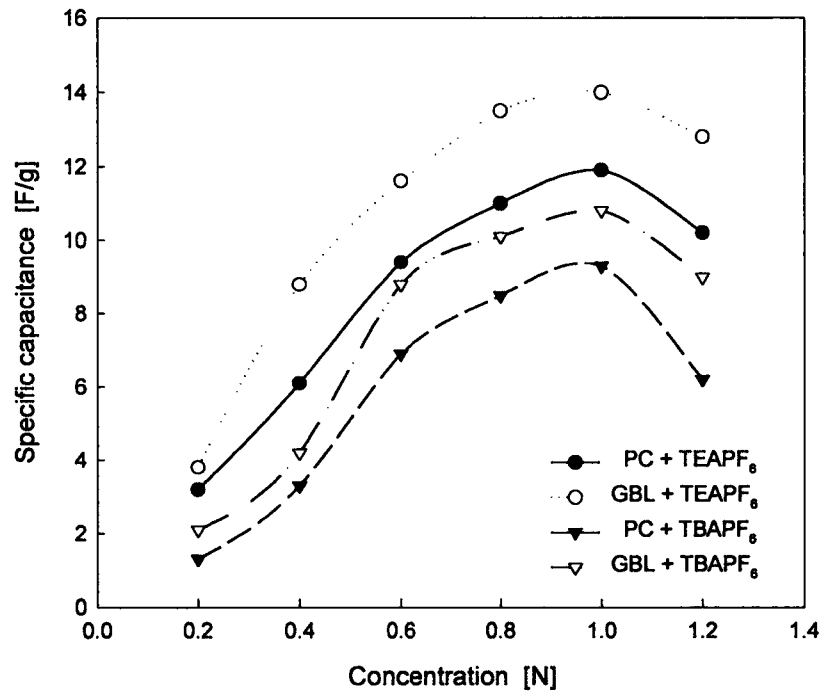


Fig. 7. Specific capacitance of activated carbon cloth electrodes with TEAPF₆ and TBAPF₆ electrolyte in PC and GBL as a function of concentration.

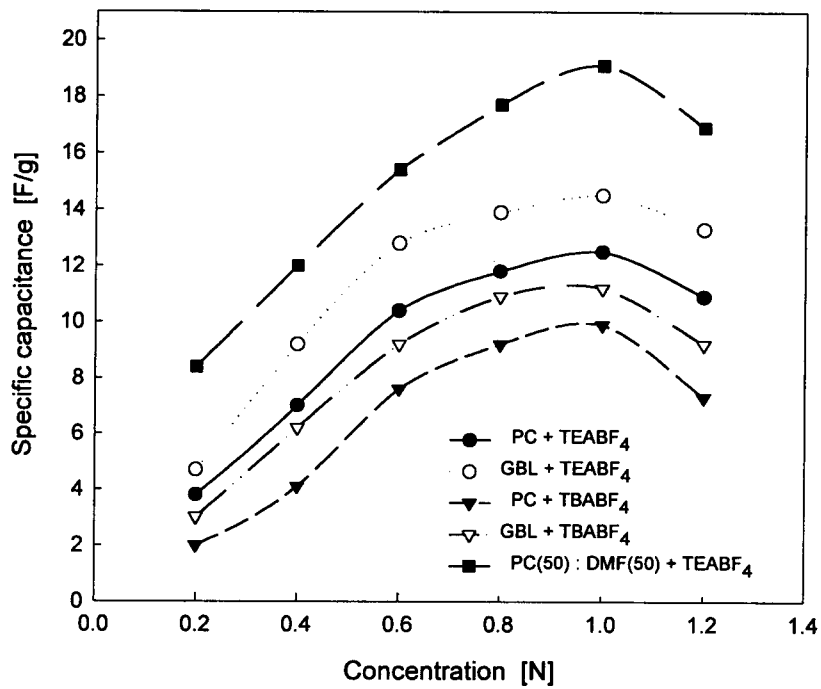


Fig. 8. Specific capacitance of activated carbon cloth electrodes with TEABF₄ and TBABF₄ electrolytes in PC, GBL and DMF as a function of concentration.