

Gamma-butyrolactone(GBL)을 첨가한 유기계 전해액의 고전압용 전기화학 커패시터로의 응용

유선경 · 박수길*

충북대학교 공업화학과

(2016년 10월 19일 접수 : 2017년 1월 8일 채택)

Organic Electrolyte of the Additive the Gamma-Butyrolactone (GBL) for Additive Material Application to High Voltage Electrochemical Capacitor

Sun-Kyung You and Soo-Gil Park*

Engineering chemical, Chungbuk National University, Chungdae-ro 1, Seowon-gu Cheongju-si,
Chungbuk, 362-763, Korea

(Received October 19, 2016 : Accepted January 8, 2016)

초 록

본 연구에서는 고전압용 전기화학 커패시터에 응용을 위한 유기 전해액 개발에 관한 연구를 실시하였다. 사용한 기준 전해액으로는 1M의 SBPBF₄염이 포함된 EC:DMC(1:1) 복합 전해액을 사용하였으며, 고전압 안정성을 위해 기준 전해액에 첨가제 GBL을 5 wt.% 첨가했다. 0-3.5 V 전압 범위에서 초기 250 사이클까지의 효율이 약 2.5배 향상된 것을 확인할 수 있었으며, 2000 사이클 이후에는 약 3배 이상의 커패시턴스 효율이 유지되는 것을 확인하였다. 고전압에서 GBL이 전해액 보다 먼저 분해를 일으켜 전해액이 분해되는 현상을 억제하며 안정성을 향상시키는 효과가 있는 것으로 판단된다. 또한 분해된 GBL이 전극 표면에 흡착하여 안정한 SEI 층을 형성해줌으로써, 전극 표면을 보호하여 전해질과의 부반응을 억제해주는 역할을 하는 것으로 판단된다.

Abstract : In this study, we studied the organic electrolyte application to electrochemical capacitor for high operation voltage. For high operating voltage, 5 wt % of gamma butyrolactone (GBL) was added in the bare electrolyte. During the cycle performance, stable SEI layers were formed by reductive decomposition of additive GBL. As a result, columbic efficient of 1M SBPBF₄ in EC:DMC(1:1) with GBL composite was enhanced to 70% after the 2000th cycle at voltage range 0-3.5 V. Additionally, SEI layer protected the surface of electrode and prevent the side-reaction between electrolyte to electrode.

Keywords : Electrolyte, Electrochemical capacitors, Additive material, Gamma butyrolactone (GBL)

1. 서 론

최근, 전기이중층 커패시터(EDLC, electric double-

layer capacitor)같은 전기화학 커패시터들은 이차전지에 비해 높은 출력 밀도 및 긴 수명을 가진다는 장점을 가지고 있어 차세대 에너지 저장장치로서의 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻³⁾ 하지만, 이차전지에 비해 상대적으로 낮은 작동 전압 범위를 가

*E-mail: sgpark@cbnu.ac.kr

지고 있어 낮은 에너지 밀도를 나타낸다는 단점을 가지고 있다.^{4,5)} 에너지 밀도는 $1/2 \times \text{capacitance} \times \text{potential window}^2$ 로 나타낼 수 있는데, 위의 식에서도 알 수 있듯이 작동 전압 범위를 높이는 것이 에너지 밀도를 증가시킬 수 있는 가장 효과적인 방법으로 알려져 있다.^{6,7)} 고전압용 커패시터를 실현하기 위해서는 커패시터의 구성 요소 중 상대적으로 고전압에서 분해가 잘 일어나는 전해액의 전압 특성을 향상시키는 것이 효과적이라고 알려져 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 전기화학 커패시터에 사용되는 전해질은 수용성과 비수용성으로 구분되는데, 수용성 전해질을 사용하는 경우 출력 특성이 높은 장점이 있으나, 셀 당 1V 정도의 낮은 작동 전압을 나타내기 때문에 에너지 밀도 특성이 낮은 단점을 가지고 있다.¹¹⁾ 비수용성(유기성) 전해질을 사용하는 경우에는 수용성 전해질에 비해 저항 특성에서 다소 불리하게 나타나지만, 약 2.3-3 V 사이의 작동 전압을 가지므로 에너지 밀도 특성이 우수하게 나타나는 편이다.¹²⁾

본 연구에서는 유기계 전해질을 기준 물질로 이에 첨가제를 첨가하여 고전압에서도 안정한 전기화학 커패시터로의 응용에 대한 연구를 진행하였다. 기준 전해질로는 유전율이 높은 ethylene carbonate (EC)와 점도가 낮아 이동성이 좋은 dimethyl carbonate (DMC)의 혼합 용매에 1M의 SBPBF₄염이 첨가된 전해질을 사용하여 연구를 진행하였다. 위의 복합 전해질은 작동 전압이 2.7-3 V로 다른 전해질에 비해 고전압 안정성을 나타내고 있지만,¹³⁾ 3.5 V 이상의 고전압용 커패시터를 위해서는 더 높은 전압 안정성이 요구되고 있다. 이에 따라 첨가제 gamma-butyrolactone (GBL)을 첨가하여 전압 안정성을 높이려 하였다. 고전압에서 전해액보다 먼저 GBL이 분해되어 전해액의 분해를 억제해 안정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었으며, 분해된 이후에는 안정한 SEI 층을 형성하여 전극의 표면을 보호하고, 이를 통해 수명 특성이 향상되는 효과를 나타냈다.

2. 실험방법

2.1. 커패시터 전극 준비

전극의 원재료는 Purechem社에서 제공받아 실험을 진행했다. 전극은 활성탄(CEP-17) 80 wt.%, 전도성 물질 (Super-P) 10 wt.%, 1 wt.%의 carboxymethyl cellulose (CMC, Sigma-Aldrich), 2 wt.%의 styrene butadiene rubber (SER, Sigma-Aldrich) 그리고 2 wt.%의 polytetrafluoro ethylene (PTFE, Sigma-Aldrich)가 혼합된 바인더 10 wt.%를 섞어 슬러리를 만들어 닥터블레이드를 이용하여 일정한 두께로 알루

미늄 호일에 도포한 후 120°C의 공기 분위기에서 24 시간 이상 건조하여 제작하였다.

2.2. 커패시터 전해액 준비

기준 전해액은 1M의 SBPBF₄가 포함된 ethylene carbonate (EC)와 dimethyl carbonate (DMC)가 1:1의 부피비로 혼합된 용매 (Enchem Co.)를 사용했다. 기준 전해액에 gamma-butyrolactone (GBL, Sigma-Aldrich)을 5 wt.%를 첨가하여 Ar로 채워진 glove box내에서 24시간 교반하여 첨가제가 포함된 전해액을 제작하였다. 교반 이후, molecular sieve(5A, Duksan)를 전해액의 1/3 부피비로 이용하여 혼합 전해질 내의 수분을 제거하였다.

2.3. 특성 평가

특성 평가를 위해 준비한 모든 전해액과 커패시터는 Ar가스가 채워진 glove box (korea-kiyeon)내에서 준비하였다. 표면 관찰을 위해 전계방사형주사현미경 (FE-SEM)을 이용하여 관찰했으며, 표면의 원소 성분을 확인하기 위해 EDS mapping을 실시했다. 전극 표면에 생성된 막의 형상 및 두께를 확인하기 위해 HR-TEM을 이용하여 관찰했다. 전기화학적 특성 평가를 위해 셀 내부 규격은 반응 면적 1.89 cm²인 전기화학 셀은 carobn | 전해액 | Li metal로 Half-Cell을 구성하였다. 충방전 장치(WBCs 3000, Won-A Tech. Co.)로 정전류 충방전을 수행하여 0.0~3.5 V vs Li/Li⁺에서 수명 평가를 2000회 진행하였다. 모든 전기화학 평가용 셀의 구성은 수분 농도 0.1 ppm 이하의 Ar gas가 충전된 실온의 glove box에서 수행하였다.

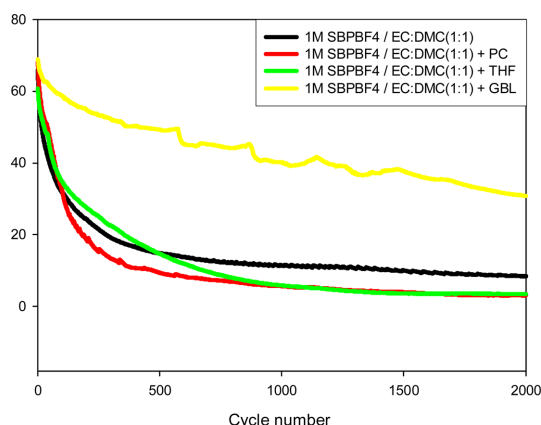


Fig. 1. Cycle performance of 1M SBPBF₄ in EC:DMC (1:1) composite electrolyte with additive material; (black) bare electrolyte (red) additive the PC (green) additive the THF (yellow) additive the GBL.

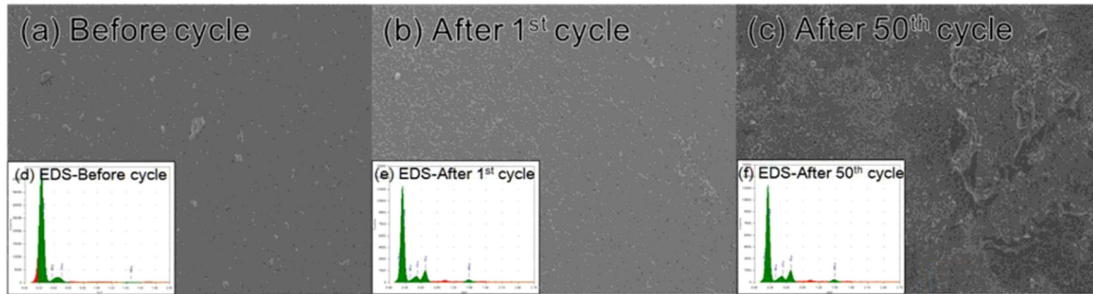


Fig. 2. FE-SEM image of electrode surface of (a) before cycle (b) after 1st cycle and (c) after 50th cycle, EDS mapping results of (d) before cycle (e) after 1st cycle and (f) after 50th cycle.

Table 1. Atomic ratio of electrode surface of (a) before cycle (b) after 1st cycle and (c) after 50th cycle.

Ratio (%)	Before cycle	After 1 st cycle	After 50 th cycle
C	99.94	95.89	89.74
O	0	0	1.043
F	0	4.066	7.976
Al	0.06	0.044	1.241

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1M의 SBPBF₄염이 포함된 EC:DMC가 1:1로 혼합된 복합 전해질에 polycarbonate(PC), (THF), gamma butyrolactone(GBL)을 각각 5 wt.% 첨가하여 제조한 전해질을 적용하여 조립한 커패시터의 수명 특성을 확인한 결과를 나타낸 것이다. 기준 복합 전해질의 경우 초기 250 사이클까지 급격히 커패시턴스가 약 35% 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이후 2000 사이클에서는 초기 커패시턴스의 약 15%에 미치는 커패시턴스만 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 첨가제 PC와 THF를 첨가한 경우, 초기 효율이 기준 복합 전해질에 비해 높게 나타났지만, 250 사이클까지 커패시턴스가 약 3~40% 감소하는 경향을 나타내었으며, 500 사이클이 지난 이후에는 기준 복합 전해질에 비해 약 50% 낮은 커패시턴스를 나타내었다. 그러나, GBL을 첨가제로 첨가한 전해질의 경우에는 초기 효율 및 250 사이클이 기준 복합 전해질 및 다른 첨가제에 비해 커패시턴스가 높게 나타났으며, 2000 사이클이 지난 이후에도 50% 이상의 커패시턴스가 유지되는 것을 확인할 수 있었다. GBL을 첨가제로 넣은 경우, 수명 특성이 약 2.5배 증가하는 것을 관찰할 수 있었는데, 이러한 결과가 나타나는 이유를 확인하기 위해서 표면 분석 및 원소 분석 등을 통해 확인하고자 하였다.

Fig. 2는 1M의 SBPBF₄염이 포함된 EC:DMC(1:1) 복합 전해액을 적용하여 만든 커패시터의 전극의 표

면을 FE-SEM을 이용하여 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 전극의 표면은 커패시터를 조립한 이후, 첫 사이클을 돌린 이후, 그리고 커패시턴스가 급격히 감소하는 50 사이클이 끝난 이후 3가지 경우에 커패시터를 분해하여 FE-SEM을 이용하여 관찰했다. 전극 표면을 관찰한 결과, 전해질에 함침만 했을 경우와 1번째 사이클을 측정된 이후의 전극 표면에서는 전극 표면의 차이를 확인할 수 없었다. 그러나 50번째 사이클을 측정된 이후에는 전극 표면에 불순물이 형성되어 흡착되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 흡착되어 있는 물질의 성분 비율을 알아보기로 EDS mapping을 분석을 통해 원소를 확인하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. EDS mapping 결과 탄소의 전체 비율이 사이클이 증가함에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 사이클이 진행됨에 따라 분해된 전해질이 전극 표면에 흡착되었기 때문으로 판단된다. 특히 플루오르의 경우 사이클이 증가함에 따라 비율이 급격히 증가하는 것을 관찰 할 수 있는데, 이는 고전압에서 반복적으로 충·방전이 진행되면서 플루오르 원소를 포함한 전해질의 염 또는 바인더의 분해가 일어나면서 나타나는 현상으로 판단된다. 위와 같은 현상으로 인해 사이클이 진행될수록 커패시터의 수명 특성이 현저히 감소하는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 1M의 SBPBF₄염이 포함된 EC:DMC(1:1) 복합 전해액을 적용하여 만든 커패시터 전극을 수명 특성 측정을 진행하며 0 사이클부터 50 사이클까지 사이클 변화에 따른 원소의 결합에너지 변화를 확인

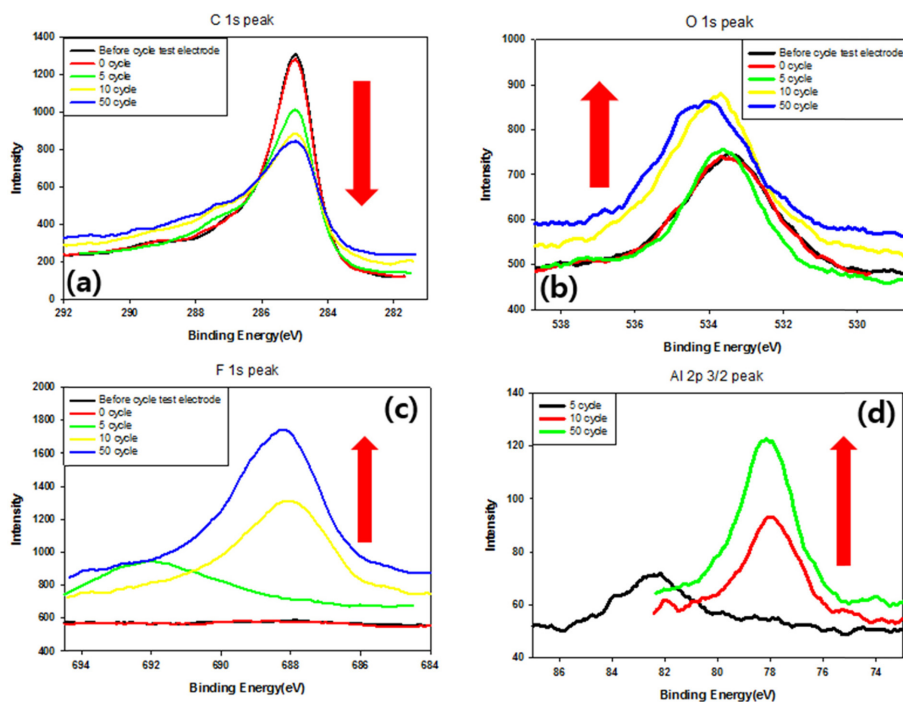


Fig. 3. X-ray photoelectron spectroscopy spectrum of the 1M SBPBF₄ EC:DMC(1:1) electrolyte, (a) carbon, (b) Oxygen (c) Fluorine and (d) Aluminum, during the 50th cycle.

하기 위해 XPS를 이용하여 측정한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 3-(a)는 탄소 피크를 나타낸 것으로, 0 사이클부터 50 사이클까지 수명 특성 측정이 증가할수록 결합에너지의 강도가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 3-(b), (c), (d)는 각각 산소, 플루오르, 알루미늄의 결합에너지 피크를 나타내고 있다. 산소, 플루오르, 알루미늄 결합에너지 피크의 경우 탄소와는 반대로 수명 특성 측정이 진행됨에 따라 강도가 증가하는 현상을 나타냈다. 이는 앞서 확인했던 EDS mapping 결과와 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4-(a)와 (b)는 1M의 SBPBF₄염이 포함된 EC:DMC(1:1) 복합 전해액을 적용하여 만든 커패시터 전극을 수명 특성을 측정하기 전과 50 사이클 이후 측정을 통해 전극 계면의 변화를 TEM을 이용하여 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 수명 특성을 측정하기 전에는 약 170 nm의 계면 층을 나타내는 것을 확인하였으나, 50 cycle이 지난 이후에는 계면 층이 불균일하게 형성된 모습을 확인할 수 있었다. Fig. 4-(c)와 (d)는 bare 전해액에 GBL을 첨가하여 측정된 전극의 계면을 나타낸 것이다. 수명 특성을 측정하기 전에는 약 75 nm의 bare 전극에 비해 다소 얇은 두께의 층이 형성된 것을 확인할 수 있었는데, 50 사이클 이후에 측정된 결과에서는 약 430 nm의 균일한 층이 형성된

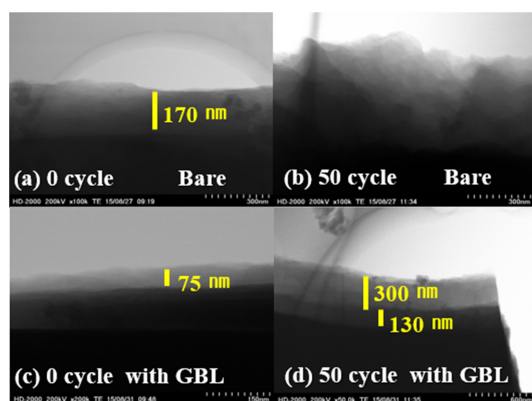


Fig. 4. Transmission electron microscopy (TEM) spectrum of the 1M SBPBF₄ EC:DMC(1:1) electrolyte, (a)carbon, (b)Oxygen (c)Fluorine and (d)Aluminum, during the 50thcycle.

것을 확인할 수 있었다. 특히, 한 층으로 형성된 것이 아니라 균일한 두께의 두개의 층으로 형성된 것을 확인할 수 있었는데, 전극 표면 쪽의 층은 130 nm, 그 위에 형성된 층은 약 300 nm의 두께를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 GBL을 첨가제로 첨가하는 경우에는 균일한 층이 형성되는 것을 확인

할 수 있었는데, 형성된 층이 전극의 부반응을 억제하는 효과를 가져와 안정성을 증가시켜 수명 특성이 향상되는 결과를 가져온다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 1M의 SBPBF₄염이 포함된 EC:DMC(1:1) 복합 전해액에 첨가제 GBL을 첨가한 전해액을 제조하여 커패시터를 조립했다. GBL을 첨가한 전해액은 기준 복합 전해액과 비교했을 때, 0-3.5 V 전압범위에서 초기 250 사이클까지의 효율이 약 2.5배 향상된 것을 확인할 수 있었으며, 2000 사이클 이후에는 약 3배 이상의 커패시턴스 효율이 유지되는 것을 확인하였다. GBL을 첨가한 전해액의 경우, 고전압에서 GBL이 전해액 보다 먼저 분해를 일으켜 전해액이 분해되는 현상을 억제하며 안정성을 향상시키는 효과가 있는 것으로 판단된다. 또한 분해된 GBL이 전극 표면에 흡착하여 안정한 SEI 층을 형성해줌으로서, 전극 표면을 보호하여 전해질과의 부반응을 억제해주는 역할을 하는 것으로 판단된다. 이를 통해 GBL을 첨가한 전해질의 고전압용 전기화학 커패시터의 전해질로의 응용을 기대할 수 있다.

감사의 글

이 논문(도서, 작품)은 2015년도 충북대학교 연구년제 지원에 의하여 연구되었고 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20142020104160).

References

1. M. P. S. Mousavi, B. E. Wilson, S. Kashefolgheta, E. L. Anderson, S. He, P. Buhlmann, and A. Stein, 'Ionic Liquids as Electrolytes for Electrochemical Double-Layer Capacitors: Structures that Optimize Specific Energy' *Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 3396 (2016).
2. R. Kotz and M. Carlen, 'Principles and applications of electrochemical capacitors' *Electrochim. Acta*, **45**, 2483 (2000).
3. E. J. Olson and P. Buhlmann, 'Unbiased Assessment of Electrochemical Windows: Minimizing Mass Transfer Effects on the Evaluation of Anodic and Cathodic Limits' *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A320 (2013).
4. R. Kumar, H. J. Kim, S. Park, A. Srivastava and I. K. Oh, 'Graphene-wrapped and cobalt oxide-intercalated hybrid for extremely durable super-capacitor with ultrahigh energy and power densities' *Carbon*, **79**, 192 (2014).
5. W. Tang, L. Peng, C. Yuan, J. Wang, S. Mo, C. Zhao, Y. Yu, Y. Min and A. J. Epstein, 'Facile synthesis of 3D reduced graphene oxide and its polyaniline composite for super capacitor application' *Synth. Met.*, **202**, 140 (2015).
6. H. C. Lee, N. B. Ochir, W. G. Shin, M. S. Balathanigaimani and H. Moon, 'High-performance super capacitors based on activated anthracite with controlled porosity' *J. Power Sources*, **275**, 668 (2015).
7. C. Schutter, T. Husch, V. Viswanthan, S. Passerini, A. Balducci and Martin Korth, 'Rational design of new electrolyte materials for electrochemical double layer capacitors' *J. Power Sources*, **326**, 541 (2016).
8. Q. Abbas and F. Beguin, 'High voltage AC/AC electrochemical capacitor operating at low temperature in salt aqueous electrolyte' *J. Power sources*, **318**, 235 (2016).
9. T. Sato, S. Marukane, T. Moringa, T. Kamijo, H. Arafune and Y. Tsujii, 'High voltage electric double layer capacitor using a novel solid-state polymer electrolyte' *J. Power Sources*, **295**, 108 (2015).
10. A. Balducci, 'Electrolytes for high voltage electrochemical double layer capacitors: A perspective article' *J. Power Sources*, **326**, 534 (2016).
11. M. Tokita, N. Yoshimoto, K. Fujii and M. Morita, 'Degradation Characteristics of Electric Double-Layer Capacitors Consisting of High Surface Area Carbon Electrodes with Organic Electrolyte Solutions' *Electrochim. Acta*, **209**, 210 (2016).
12. M. Morita, Y. Noguchi, M. Tokita, N. Yoshimoto, K. Fujii and T. Ito, 'Influences of Residual Water in High Specific Surface Area Carbon on the Capacitor Performances in an Organic Electrolyte Solution' *Electrochim. Acta*, **206**, 427 (2016).
13. S. Dombaycioglu, H. Kose, A. O. Aydin and H. Akbulut, 'The effect of LiBF₄ salt concentration in EC-DMC based electrolyte on the stability of nanostructured LiMn₂O₄ cathode' *Inter. J. Hydrogen Energy*, **41**, 9893 (2016).