

## 유기전해질에 따른 EDLC의 전기화학적 특성

양천모<sup>†</sup> · 이중기\* · 조원일\*\* · 조병원\*\* · 임병오

홍익대학교 화학공학과, \*한국과학기술연구원 청정기술연구센터, \*\*전지 · 연료전지 센터  
(2001년 6월 13일 접수 : 2001년 7월 10일 채택)

## Electrochemical Characteristics of EDLC with various Organic Electrolytes

Chun-Mo Yang<sup>†</sup>, J.K. Lee\*, W.I. Cho\*\*, B.W. Cho\*\* and Byung-O Rim

Dept. of Chemical Eng., Hongik University, Seoul 121-791, Korea

\*Clean Technology Research Center, \*\*Battery & Fuel Cell Research Center,  
Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791, Korea

(Received June 13, 2001 : Accepted July 10, 2001)

### 초 록

탄소계 전극을 사용하는 EDLC(Electric Double Layer Capacitor)용의 축전용량과 충방전속도는 전해질의 종류, 충방전 조건 그리고 탄소계 물질의 물리화학적 성질에 따라 크게 달라질 수 있다. 이에 본 연구에서는 dip coating method에 의해 제조된 EDLC용 활성탄소 전극에서 유기 전해질의 종류를 달리하여 충방전 실험과 전기화학적인 실험을 시행하였다. 또한 충전전류밀도와 방전전류밀도의 변화에 따른 비축전 용량의 변화를 조사하였고, 최적 유기전해질의 조건에서 leakage current 특성, 자가방전 특성 그리고 시간-전압곡선을 기준의 1M-Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC와 비교하였다. 활성탄소전극으로 비표면적이 2000 m<sup>2</sup>/g인 MSP-20을 사용하고 유기전해질로는 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)를 사용한 EDLC에서 130 F/g 정도의 우수한 비축전 용량을 나타내었고 저항면에서도 가장 낮은 수치를 나타내었다. 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)를 사용한 EDLC는 15분동안 0.0004 A의 낮은 leakage current와 100시간 경과 후 0.8 V의 우수한 자가방전 특성 그리고 IR-drop이 적은 선형의 시간-전압곡선을 보여주었다.

**Abstract :** Specific capacitance and charge-discharge rate of EDLC using activated carbon electrode were affected by the compositions of electrolytes, the conditions of charge-discharge and physical properties of activated carbon materials. The activated carbon electrode was prepared by dip coating method. Charge-discharge test and electrochemical experiments were carried out for various kinds of organic electrolytes. Effects of charge and discharge current density on the specific capacitance were studied. Characteristics of leakage current, self-discharge and time-voltage curves in optimum conditions of organic electrolytes were compared with conventional 1M-Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC electrolyte. The EDLC using MSP-20(specific surface area: 2000 m<sup>2</sup>/g) electrode and 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1) was exhibited the highest specific capacitance of 130 F/g and low polarization resistances. The EDLC using MSP-20 electrode at 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1) was small leak current of 0.0004 A for 15 min, long voltage retention of 0.8 V after 100 h and linear time-voltage curves with small IR-drop.

**Key words :** EDLC, Activated carbon, Organic electrolyte, Dip coating method, Leak current, Self-discharge

### 1. 서 론

에너지를 저장하는 메카니즘으로서 EDLC(electric double layer capacitor)를 이용하기 위하여 무엇보다도 높은 비표면적을 가지는 재료를 만들어 내는 것이 중요하다.<sup>1,2)</sup> 활성탄은 이러한 목적을 위해 사용되어온 재료의 하나이다. 전기화학적 응용에서 활성탄이 선택되는 이유는 높은 전기전도성, 열전도성, 낮은 밀도, 적합한 내부식성, 낮은 열팽창률 그리고 높은 순도 때문이다. EDLC에 사용되는 활성탄의 소재는 매우 다양한 형

태로 생산될 수 있는데 분말, 섬유(fiber), 직포(cloths), 발포(foam), 종이형(sheet) 등으로 구분된다. 또한 다른 종류의 전극소재에 비하여 소재의 원재료를 구하기 쉬운 관계로 비교적 저가의 전극소재라는 장점이 있다. 탄소계 전극을 사용하는 EDLC의 축전용량과 방전속도는 전해질의 종류와 충방전 조건 그리고 탄소계 물질의 물리화학적 성질에 따라 크게 달라질 수 있다.<sup>3)</sup> 비축전 용량은 전극 표면 기공들의 가장자리면(edge plane) 혹은 기저면(basal plane)의 발달 여부에 따라 달라지게 되며 고 가능성의 EDLC가 되기 위해서는 비표면적과 기공지름의 최적화가 이루어져야 한다.<sup>4,5)</sup> 즉, 탄소계 전극물질의 물리화학적 특성은 전기이중층 EDLC의 전기화학적 거동에 큰 영향을 미친다.

<sup>†</sup>E-mail: ycm@kist.re.kr

다. 그러나 아직까지는 활성탄을 EDLC용 전극으로 사용하는 경우 활성탄의 물리화학적 특성과 축전용량을 비롯한 전기화학적 특성의 상관관계가 명확히 규명되어 있지는 않으며 지속적인 연구가 이루어져야 한다.<sup>6,7)</sup>

EDLC에 사용되는 전해질은 수용성 전해질, 비수용성 전해질(유기 전해질) 및 고체 전해질로 분류되어진다. 전해질의 선정은 EDLC의 작동에 매우 중요하다. 왜냐하면, 전해질에 따라서 EDLC 단위 cell의 구동 전위차가 결정되기 때문이다. 즉, 충전 시 가해지는 전위에 의해 전해질 용액의 분해가 일어나지 않는 조건에서 구동 전위차가 결정되어야 하기 때문이다. 일반적으로  $H_2SO_4$ ,  $NaCl$ ,  $HCl$ ,  $KCl$ ,  $LiCl$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $LiOH$  등과 같은 수용성 전해질의 경우에는 농도에 따라 차이는 있으나 적용 가능한 단위 cell에 대한 전위는 0.7~1.2 V이다. 비수용액계인 유기 전해질의 경우는 전해질종류에 따라 각각 상이하며 이론적으로 적용가능한 전위차는 약 5.5 V 정도인 것으로 알려져 있으나 실제로는 2.3 V 정도이다.<sup>8)</sup> 또한 전해질은 자유전자, 양이온, 음이온의 농도와 용액에 해리된 이온의 이동도에 따라서 선택되는데 이는 전해질의 용해도, 용액에서의 해리도, 점도 등을 고려해서 전기이동도가 큰 전해질을 사용해야 주어진 전극재료에 대해서 높은 비축전 용량을 갖는 EDLC 단위 cell을 만들 수 있다.

수용성 전해액은 전기전도도가 커서 단위 cell의 내부저항을 줄일 수 있으나 사용전압이 낮은 관계로 EDLC의 에너지밀도가 낮다. 한편, 유기 전해질은 수용성 전해액보다 점도가 높고, 100배정도 낮은 전기전도도를 가지는데 수용성 전해액은 mass transfer 없이 전하가 이동하는데 반해, 유기 전해질은 실질적인 mass transfer에 의해 전하가 이동되기 때문이다. 따라서 유기 전해질을 사용하는 경우는 내부저항이 커져서 충방전 특성이 수용성 전해질보다 좋지 못한 단점이 있으나, 적용가능한 전위차가 높아 사용전압의 제곱에 비례하는 EDLC의 에너지밀도를 높일 수 있고, 사용가능 온도범위가 -25°C~85°C로 넓은 범위에서 사용가능하며, 고내압화, 소형화 등이 가능하다는 장점이 있다.<sup>9)</sup>

따라서 본 연구에서는 EDLC용 전극활물질로 활성탄(MSP-20, Kansai Coke & Chemicals Co. Ltd)과 유기전해질로 PC와 PC : DEC의 조성비에 대하여 1M-LiClO<sub>4</sub>와 1M-LiPF<sub>6</sub>의 전해질염을 사용하여 충방전 특성과 전기화학적인 특성을 조사하였으며 최적 유기전해질 조건에서 충전과 방전 시 전류밀도가 비축전 용량에 미치는 영향을 조사하였고, 최적 전해질염과 유기용매를 사용한 EDLC와 유기전해질로 1M-Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC를 사용한 EDLC와의 충방전 특성, leakage current 특성 그리고 자가방전 특성을 비교, 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. Dip coating method에 의한 EDLC용 전극제조

EDLC용 전극을 제조하기 위해 활성탄 (MSP-20)과 도전제로 acetylene black (supplied by Osaka Gas)을 사용하였으며, 결합제로는 PVdF(polyvinylidene fluoride in nitromethanetripropanol(NMP, Aldrich))를 사용하여 일정한 비율로 섞어 이세頓을 첨가하였다. 이 혼합 슬러리를 고속 교반기에서 5000 rpm으로 균일하게 교반한 후 적당한 점도에서 전류 집전체인 Al mesh에 dip coating method를 이용하여 전극을 제조하였다. 코팅된 전극은 80°C에서 24시간 동안 건조시킨 후 상온에서 rolling press를 사용하여 압착한 후 전극의 크기를 2×2 cm<sup>2</sup>로 하여 활물질의 양을 기록하고, 다시 80°C의 진공건조기에서 24시간동안 건조시켰다.

### 2.2. EDLC의 조립

EDLC의 조립은 습도가 0.3% 이하인 dry room에서 행하였다. 양쪽 전극에 동일한 활물질을 준비하고, 전기적인 절연을 위하여 사용된 분리막은 전해질이 wetting된 PP(poly-propylene) sheet(Celgard)를 사용하였다. 전해질염으로 1M-LiPF<sub>6</sub>(lithium hexafluorophosphate, Aldrich Chemical Company. inc), 1M-LiClO<sub>4</sub>(lithium perchlorate, Aldrich Chemical Company. inc)과 1M-Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>를 사용하였고, 유기용매로는 PC(propylene carbonate, Mitsubishi Chemical Company. Ltd)와 PC : DEC(diethyl carbonate, Mitsubishi Chemical Company. Ltd)의 비를 변화시켜 사용하였다.

### 2.3. 충·방전 실험

2.2항과 같이 조립된 EDLC를 아크릴 plate를 이용하여 압착한 후 충·방전 실험을 하기 위해 cycler(WBCS 3000 battery cycler, Won A Tech)에서 정전류법으로 충·방전하였다. 구동전압은 0~2 V에서 정전류값은 2 mA/cm<sup>2</sup>으로 측정하였다. 그리고 충전과 방전사이에 2 V의 전압으로 15분동안 정전압 구간을 두었다. EDLC의 비축전 용량은 시간-전압곡선에서 아래 식 (1)에 의해 계산되었다.

$$C = \frac{dt}{dV} \cdot i \quad (1)$$

### 2.4. 전기화학적 특성분석

Cyclic voltammetry 분석은 2-전극 system으로 cycler(WBCS 3000 battery cycler, Won A Tech)를 사용하였고, voltage window는 2 V로 하고 주사속도는 10 mV/sec로 분석하였다. Impedance analyzer(Zahner IM6)를 사용하여 측정 주파수 범위는 10 mHz에서 2 MHz로 하고, 전압폭은 20 mV로 하여 2-전극 system으로 impedance 특성을 분석하였다. 유기전해질의 최적조건에서 EDLC용 유기전해질로 전기전도도와 전기화학적 안정성 면에서 LiPF<sub>6</sub>보다 우수하다고 보고된 Et<sub>4</sub>N이온을 포함한 유기전해질인 1M-Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC를 이용한 EDLC와 leakage current 특성과 자가방전특성을 비교하였다.<sup>10,11)</sup> Leakage current 특성은 2 V까지 2 mA/cm<sup>2</sup>로 충전 후 2 V 정전압 충전 시 전류값의 변화를 10시간 동안 측정하였고 자가방전 특성은 2 V 까지 2 mA/cm<sup>2</sup>로 충전 후 open circuit voltage 상태를 두고 100시간 동안 전압의 변화를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 충·방전 실험

#### 3.1.1. 유기 전해질에 따른 EDLC의 비축전 용량과의 관계

Fig. 1은 유기 전해질의 종류에 따른 EDLC의 비축전 용량을 나타낸 그림이다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 활물질로 MSP-20, 전해질염으로 1M-LiPF<sub>6</sub>를 사용하고 유기용매로 PC-DEC(1:1)를 사용한 EDLC의 비축전 용량이 전해질염으로 LiClO<sub>4</sub>를 사용하고 PC만을 유기용매로 사용한 EDLC에 비해 130F/g으로 우수하였다. 이는 25°C에서 LiPF<sub>6</sub>의 전기전도도가 LiClO<sub>4</sub>보다 크고, 전기화학적 안정성 또한 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>이온이 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>이온보다 더 안정하며,<sup>10)</sup> 이온 분리능 면에서도 LiPF<sub>6</sub>염이 LiClO<sub>4</sub>염보다 우수하기 때문이라고 판단된다.<sup>11)</sup> 또한 PC는 높은 전도도를 가지는 유기용매이지만 점도가 높기 때문에 이온이동도가 떨어지는 원인으로 작용된다고 사료되고 따라서 PC에 비해 비교적 점도가 낮은 DEC를 첨가한 EDLC가 이온이동도를 증가시켜 우수한 비

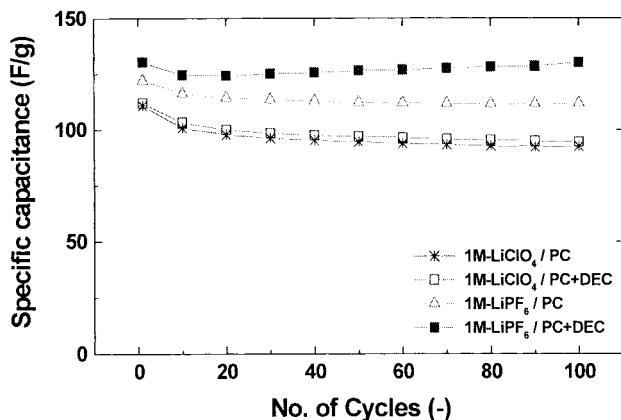


Fig. 1. Effect of organic electrolyte composition on the specific capacitance. (voltage window : 0~2 V, current density : 2 mA cm<sup>-2</sup>)

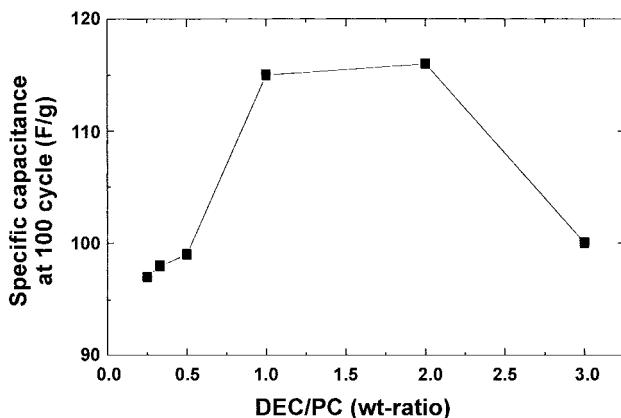


Fig. 2. Effect of the ratio of PC to DEC on the specific capacitance at 100 cycle.

축전 용량을 나타내는 것으로 판단된다. 본 실험에서 사용된 유기 전해질의 종류에 대한 EDLC의 충방전 효율은 20 쌍이를까지는 5% 정도의 비축전 용량감소가 있으나 그 이후부터는 더 이상의 비축전 용량의 변화 없이 일정한 비축전 용량을 나타내어 우수하였다. Fig. 2는 PC와 DEC의 비율에 따른 비축전 용량의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 PC와 DEC의 비율이 1:1 또는 1:2에서 120~130F/g으로 우수한 비축전 용량을 나타내었다. Fig. 3은 우수한 비축전 용량을 발현한 유기 전해질인 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)와 1M-Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC를 이용한 EDLC의 충방전(시간-전압)곡선을 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 충전과 방전곡선이 선형인 것으로 미루어보아 구동전압이 2 V에서 이상적인 EDLC의 충전과 방전곡선을 나타낸다고 사료되고 IR-drop 또한 두 유기전해질 모두 0.15 V로 낮은 값을 나타내었다.

### 3.1.2. 충·방전시 전류밀도변화에 따른 비축전 용량

Fig. 4는 최적의 유기전해질인 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)를 사용한 EDLC를 이용하여 각각 1, 2, 3, 5, 10 mA/cm<sup>2</sup>의 충전전류밀도로 충전 후 1 mA/cm<sup>2</sup>의 방전전류밀도로 방전하여 EDLC의 비축전 용량을 비교한 것이다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 충전전류밀도가 1 mA/cm<sup>2</sup>에서 140 F/g으로 우수한 비축전 용량을 나타내었다. 또한 10 mA/cm<sup>2</sup>로 충전 시에도 비축전 용량이 변화가 거의 없이 약 8%의 비축전 용량의 감소를 나타내었다. 이

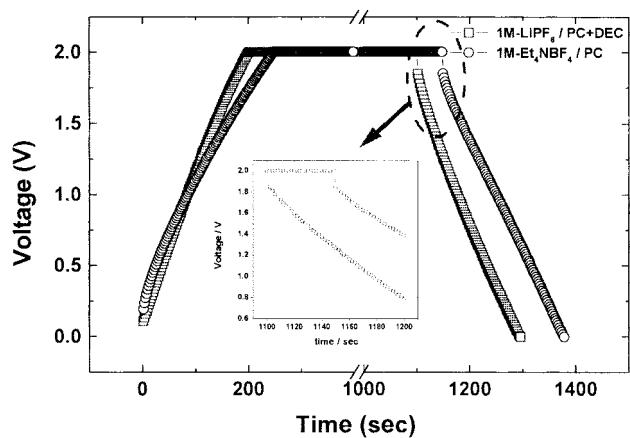


Fig. 3. Charge-discharge curves of EDLC using MSP-20 electrode at 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1) and 1M-Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC organic electrolytes. The inserted figures were the magnified initial discharge curves. (voltage window : 0~2 V, current density : 2 mA cm<sup>-2</sup>)

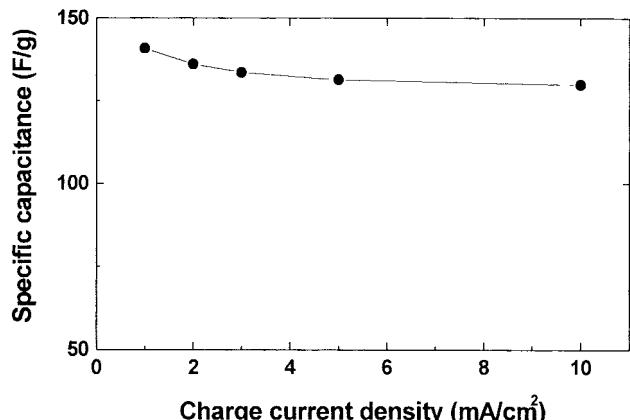


Fig. 4. The relationship between specific capacitance and charge current density of EDLC using MSP-20 electrode at 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1).

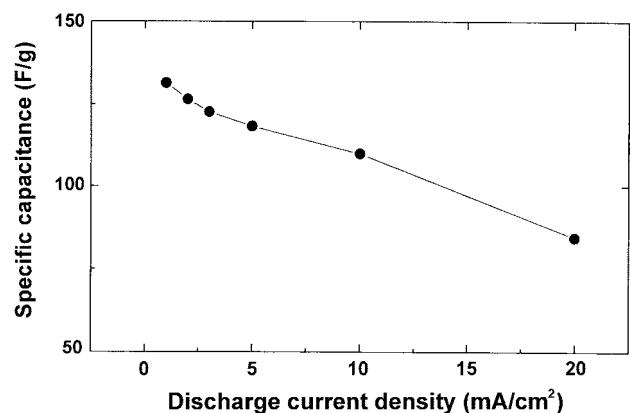


Fig. 5. The relationship between specific capacitance and discharge current density of EDLC using MSP-20 electrode at 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1).

는 고속충전에도 우수한 성능을 가진 EDLC의 제작이 가능하다는 것을 보여주었다. Fig. 5는 1 mA/cm<sup>2</sup>의 충전전류밀도로 충전 후 1, 2, 3, 5, 10, 20 mA/cm<sup>2</sup>의 방전전류밀도로 방전했을

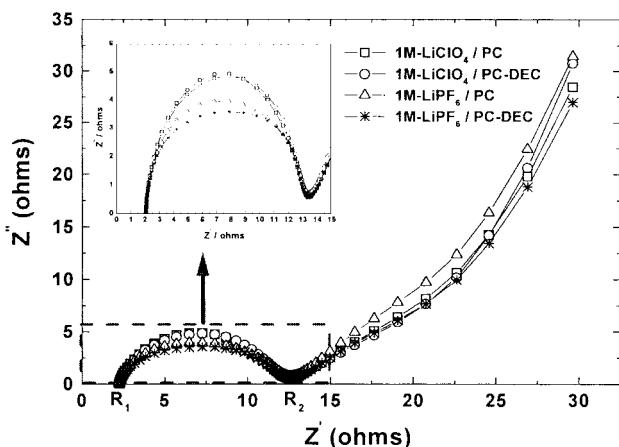


Fig. 6. The Nyquist plots of EDLC using MSP-20 electrode at 100 cycle. The inserted figures were the magnified semicircle parts. (AC signal level : 20 mV, frequency range : 10 mHz~2 MHz)

때의 EDLC의 비축전 용량을 비교한 것이다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 방전전류밀도가 증가할수록 EDLC의 비축전용량이 감소하였다. 빠른 방전전류밀도에서의 비축전용량의 저하는 전해질로부터 활물질까지 이동해야하는 전해질의 물질이동저항 (mass transfer resistance)<sup>10</sup> 고속방전에 있어서 rate-determining step이라는 것을 간접적으로 보여주고 있다.

### 3.2. 전기화학적 특성

Fig. 6은 MSP-20 전극을 이용하여 제작된 EDLC의 100 쌍이를 후의 유기전해질에 따른 Nyquist plot을 나타낸 그림이다. Open circuit voltage에서 20 mV의 전압진폭으로 10 mHz와 2 MHz의 주파수 범위에서 EDLC의 complex impedance를 측정하였다. Fig. 6에서  $R_1$ 값은 전해질과 관련된 저항이다. 즉, 전해질의 이온전도도 및 전극자체의 전기전도도에 의해서 결정되고,  $R_2-R_1$ 값은 용량발현과 관련된 저항을 의미한다. 여기서  $R_2$ 는 semicircle의 연장선과 real resistance(X축)과의 교점이다. 그리고 semicircle은 전극저항과 다공성 활성탄소 전극의 용량으로 구성된다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 전해질의 이온전도도와 전극자체의 전기전도도와 관련된  $R_1$ 은 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)

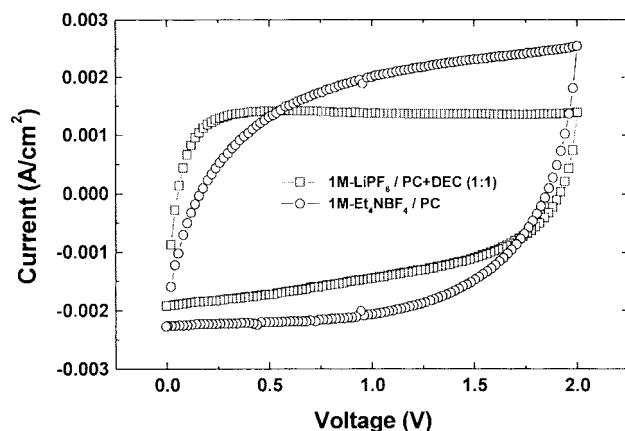


Fig. 7. The comparisons of cyclic voltammogram of EDLC using MSP-20 electrode at 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1) and 1M-Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC. (voltage window : 0~2 V, scan rate : 10 mV s<sup>-1</sup>)

이 1.2Ω으로 가장 낮은 수치를 나타내었고 LiClO<sub>4</sub>를 전해질염으로 사용한 경우 2Ω으로 PC와 PC-DEC(1:1)를 유기용매로 사용한 전해질에서 동일하게 관찰되었다.  $R_2-R_1$ 값도 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)에서 9.8Ω으로 가장 낮았다. 또한 semicircle은 미소하지만 1M-LiClO<sub>4</sub>/PC, 1M-LiClO<sub>4</sub>/PC-DEC(1:1), 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC, 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)의 순으로 낮아지고 있고, 이는 ESR(equivalent series resistance)<sup>10</sup> 커지고 있음을 의미한다. 그러므로 모든 저항면에서 MSP-20 전극을 이용하여 제작된 EDLC는 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)에서 가장 낮은 수치를 나타내었다. 이는 Fig. 1의 EDLC의 유기 전해질에 따른 비축전 용량의 경향과 일치하였다. Fig. 7은 MSP-20 전극을 이용하여 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)과 1M-Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC에서 10 mV/s의 scan rate로 cyclic voltammogram을 비교한 그림이다. Fig. 7로부터 전기화학적으로 안정한 potential window가 2 V 정도이며, 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)과 1M-Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC를 전해질로 이용한 경우 모두 좋은 EDLC 특성의 cyclic voltammogram을 나타내었다. 그러나 1M-Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC에서 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)보다 다소 거울상의 cyclic voltammogram을 나타내어 가역성이 우수하다고 판단된다. Fig. 8은 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)과 1M-

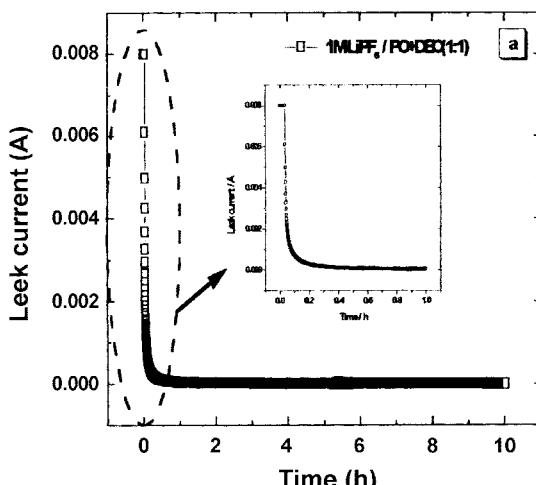
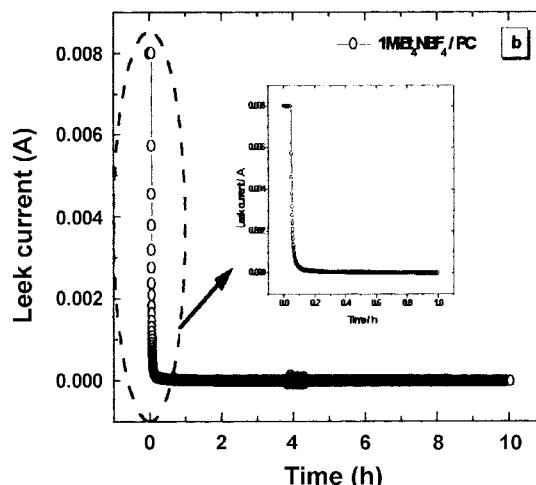


Fig. 8. Comparisons of leakage current of EDLC using MSP-20 electrode at (a) 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1) and (b) 1M-Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC. The inserted figures were the magnified initial current parts. (float potential : 2 V)



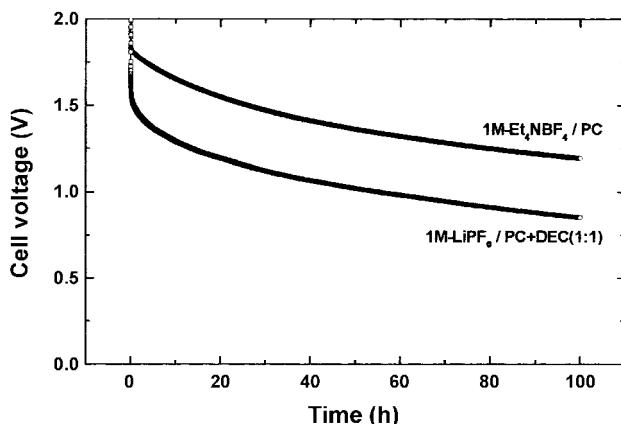


Fig. 9. Self-discharge characteristics of EDLC using MSP-20 electrode at 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1) and 1M-Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC. (charging : 2 V, 2 mA cm<sup>-2</sup>)

Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC를 이용한 EDLC에서 leakage current 특성을 비교한 결과이다. Leakage current 특성에서는 15 min 정도에서 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)를 이용한 EDLC의 leak current인 0.0004 A로 1M-Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC를 이용한 EDLC보다는 다소 높지만 비교적 낮은 leak current를 나타냈다. 이는 1M-Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC에서 이온의 분리(separation)가 용이하고 전기전도도면에서도 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)보다 우수하기 때문이라고 판단된다[10]. Fig. 9는 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)과 1M-Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC를 이용한 EDLC에서 자가방전 특성을 비교한 결과이다. 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)를 전해질로 이용한 경우 정전류 충전 후 open circuit voltage상태에서 100시간 경과 후 0.8 V까지 유지하고 있었으나 1M-Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC를 전해질로 이용한 EDLC의 경우 100시간 경과 후 1.2 V까지의 자가방전특성을 보이고 있었다. 이는 다소 높은 점도 때문에 충전상태를 유지하는 능력이 우수하다고 사료되며<sup>12)</sup> 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)를 전해질로 이용한 EDLC의 경우에서도 기준의 1M-Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC를 이용한 EDLC보다는 다소 떨어지지만 충전상태를 유지하는 능력이 우수하다고 판단된다.

#### 4. 결 론

1) 유기용매를 PC-DEC(1:1)를 사용하고, 전해질염으로 1M-LiPF<sub>6</sub>를 사용한 EDLC에서의 용량이 130 F/g정도로 전해질염으로 1 M-LiClO<sub>4</sub>를 사용하고 PC만을 유기용매로 사용한 EDLC에 비해 우수한 용량을 나타내었다.

2) 일정한 방전전류밀도에서 충전전류밀도가 1, 2, 3, 5, 10 mA/cm<sup>2</sup>으로 증가함에 따라 EDLC의 비축전 용량이 140, 136, 133, 131, 129 F/g으로 감소하였고, 일정한 충전전류밀도에서 방전전류밀도가 1, 2, 3, 5, 10, 20 mA/cm<sup>2</sup>으로 증가함에 따라

EDLC의 비축전 용량 또한 131, 126, 122, 118, 109, 84 F/g으로 감소하였다.

3) Impedance 분석 결과 전해질 저항( $R_1$ )은 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)이 1.2Ω으로 가장 낮은 수치를 나타내었고 1M-LiClO<sub>4</sub>를 전해질염으로 사용한 경우 2Ω으로 PC와 PC-DEC(1:1)을 유기용매로 사용한 전해질에서 동일하게 관찰되었다.  $R_2$ - $R_1$ 도 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)에서 9.8Ω으로 가장 낮았다. 또한 전극저항과 다공성 활성탄소 전극의 용량을 나타내는 semicircle 미소하지만 1M-LiClO<sub>4</sub>/PC, 1M-LiClO<sub>4</sub>/PC-DEC(1:1), 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC, 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)의 순으로 낮아지고 있으며 이는 비축전 용량의 경향과 동일하였다.

4) Cyclic voltammetry 분석 결과 최적 유기전해질인 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)을 사용한 EDLC는 전기화학적으로 안정한 potential window가 2 V이며, 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)과 1M-Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC를 전해질로 이용한 경우 모두 좋은 EDLC 특성을 나타내었고 가역성 면에서는 1M-Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC를 이용한 EDLC에서 다소 우수하였다.

5) Leakage current 실험 결과 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)를 이용한 EDLC의 경우 15 min 경과 후 0.0004 A의 우수한 leak current 값으로 일정하게 나타났으나 1M-Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC를 이용한 EDLC에서는 동일시간 경과 후 0.0001 A의 leak current 값을 보여주었다.

6) 자가방전 실험 결과 1M-LiPF<sub>6</sub>/PC-DEC(1:1)를 이용한 EDLC의 경우 100시간 경과 후 0.8 V의 cell 전압을 나타냈고, 1M-Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC를 이용한 EDLC에서는 1.2 V의 cell 전압을 나타내었다.

#### 참고문헌

- K. sanada and M. Hosokawa. NEC research and Development, **55**, October (1979).
- G. Innocenti and D. Yanko, *Kes. News*, **6**, 163 (1986).
- A. Soffer and M. Folmar, *J. Electrochem.*, **396**, 385 (1995).
- S. Saragapani, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 11, 3796 (1996).
- M. F. Rose, C. Johnson, T. Owens and B. Stevens, *Proceedings of Space Electrochemical Research and Technology Conference*, NASA Lewis, Cleveland, OH, April 14-15 (1993).
- B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1539 (1991).
- 이철태, 김종희, 조병원, 공업화학전망, Vol. 2, No. 1, 16 (1999).
- K. C. Liu and M. A. Anderson, *Proc. Intern. Symp. on Electrochemical capacitors*, F. D. Delinck and M. Tomkiewicz(eds.), 97, Chicago, USA (1996).
- D. M. Zogbi, *Proc. 6th Intern. Symp. on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, 350, Florida, USA (1996).
- Makoto Ue, Kazuhiko Ida and Shoichiro Mori, *J. Electrochim. Soc.*, **141**, 11, 2989 (1994).
- Makoto Ue, *J. Electrochim. Soc.*, **141**, 12, 3336 (1994).
- Masashi Ishikawa, *Material Research Society Symp., Proc.*, **575**, 423 (2000).