

수용성 전해액을 사용하는 하이브리드 전기화학 축전기

김종휘[†] · 진창수 · 신경희 · 이미정

한국에너지기술연구원 에너지저장연구센터
(2003년 1월 6일 접수 : 2003년 2월 27일 채택)

A Hybrid Electrochemical Capacitor Using Aqueous Electrolyte

Jong-Huy Kim[†], Chang-Soo Jin, Kyoung-Hee Shin, and Mi-Jung Lee

Energy Storage Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received January 6, 2003 : Accepted February 27, 2003)

초 록

전기이중층 축전용량(electric double layer capacitance)과 유사축전용량(pseudo-capacitance)을 함께 갖는 하이브리드 전기화학 축전기에 대한 연구를 수행하였다. 양극은 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 와 활성탄소가 복합된 전극을 사용하였으며 음극은 활성탄소를 활물질로 사용함으로써 비대칭 전극 구조를 갖는다. 셀 실험을 위하여 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 크기인 전극을 제작 사용하였다. Cyclic voltammetry 측정 및 교류 임피던스 측정실험을 통하여 각각의 셀들이 갖는 전기화학적 거동을 조사하였고 충방전 실험을 통하여 양극과 음극의 최적 질량비를 조사하였다.

Abstract. A hybrid electrochemical capacitor having both characteristics of electric double layer capacitance and pseudo-capacitance was studied throughout cell tests. Asymmetric electrodes with $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /activated carbon based positive electrode and activated carbon based negative electrode were used in preparing test cells of $5 \times 5 \text{ cm}^2$. Cyclic voltammetry measurements and impedance measurements were conducted to understand electrochemical behavior of each electrode. To find an optimal mass ratio of negative to positive electrode, charge-discharge cycle tests were also performed.

Key words : Hybrid capacitor, Asymmetric electrode, Aqueous electrolyte.

1. 서 론

전기화학 축전기(electrochemical capacitor)의 전극 활물질 소재로써 활성탄소(AC)를 사용하여 전기이중층 축전기(electric double layer capacitor)의 비축전용량(specific capacitance)을 향상시키는 연구가 진행되었으며, 본 논문의 저자들은 활성탄소와 니켈 폼을 사용하여 KOH 수용성 전해액에서 비축전용량이 300 F/g 이상인 결과를 발표한 바 있다¹⁾. 그러나, 활성탄소는 현재까지 가장 많이 사용되는 소재이지만 더 큰 비축전용량을 얻는 데에는 한계가 있다.

전도성 고분자와 금속산화물을 전극재로 사용하는 전기화학 캐패시터는 수백 F/g 이상의 높은 비축전용량을 발현할 수 있다. 이러한 캐패시터를 '유사축전기(pseudo-capacitor)' 또는 '레독스 축전기(redox capacitor)'라고 부르며, 비정질 RuO_2 를 전극소재로 사용하는 유사축전기는 높은 가역성, 매우 빠른 산화환원 반응, 높은 비축전용량 그리고 전도성이 우수한 것으로 잘 알려져 있다. 그러나 RuO_2 를 사용하는 유사축전기는 소재가격이 비싸다는 단점으로 인하여 아직까지 상업화 보급되지는 못

하고 있다. 더욱이 전극의 두께가 수 마이크로미터 이하로 매우 얇기 때문에 전극 면적에 대한 비축전용량은 활성탄소를 사용하는 전기화학 축전기 보다 훨씬 작다. 전도성 고분자를 전극으로 이용하는 유사축전기에 대한 연구도 진행되었으나 전극이 비교적 빨리 열화되어 충방전 수명이 짧다.

전기이중층 캐패시터나 유사축전기의 기술적 단점을 극복하기 위한 다른 시도로써, 최근 들어 비대칭 전극을 이용하는 전기화학 축전기에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 본 논문의 저자들에 의하여, 양극으로 수산화니켈화합물인 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 와 활성탄소가 복합된 전극을 사용하고 음극은 활성탄소 전극을 사용하여 작동전압이 1.3 V인 하이브리드 전기화학 축전기에 대한 특성실험 결과가 발표된 바 있다²⁾. 니켈 폼(Ni-form) 집전체를 사용하는 전극의 단위 셀(unit-cell)에서는 전기이중층 축전기와 유사축전기 특성을 함께 갖는 하이브리드 전기화학 축전기의 특성을 보이며, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 와 활성탄소가 복합된 양극은 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 만을 사용하는 전극보다 더 안정한 출력 특성을 보인다는 것을 주요 내용으로 발표하였다.

본 논문에서는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 와 활성탄소가 복합된 양극과 활성탄소 음극을 사용하는 하이브리드 전기화학 축전기의 단위 셀 전압을 1.6 V까지 향상시키는 것을 목적으로 실험적인 연구를 수

[†]E-mail: kjhy@kier.re.kr

행하였으며 이 때 얻어진 셀 실험 결과를 중심으로 기술코자 한다.

2. 실험

양극은 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Aldrich Chem.) 활성탄소 (MSC-30, Kansai Coke), 도전재 (Carbon Black) 및 결합제(PTFE/polytetrafluoroethylene, Aldrich Chemical Co.)를 혼합하여 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{AC}$ 복합전극을 제조하였으며, 72:13:10:5 wt% 비율로 혼합한 후 프레스로 압착하여 필름 형태로 만들었다. 단위 셀 실험을 위하여 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 크기의 니켈 폼 집전체 위에 전극 필름을 놓고 압착하여 복합전극을 제조하였다. 전극은 80°C 오븐에서 12시간 건조한 후에 사용하였다. 음극은 AC, 도전재 그리고 PTFE를 87:9:4 wt% 비율로 혼합하여 양극과 같은 방법으로 여러 가지 전극 두께로 제조하였다.

양극에 대한 음극의 질량비를 0.5에서 1.8까지 다양하게 변화시켜 전극을 구성하였다. 분리막은 polypropylene 필름을 사용하였으며 6 M KOH 수용액을 전해질로 사용하여 단위 셀을 조립하였다.

Cyclic voltammetry(CV) 측정에서는 Ag/AgCl을 기준전극으로 사용하는 3 전극 시스템을 구성하고 EG&G 273A Potentiostat/Galvanostat을 사용하여 행하였다. 단위 셀의 교류 임피던스는 Zahner Elektrik IM6 Impedance analyzer를 사용하여 10 mHz에서 100 kHz 범위의 주파수 영역에서 측정하였다. Maccor cycle tester를 사용하여 단위 셀의 충·방전 특성을 조사하였다. ESR(equivalent series resistance)은 1 kHz에서 측정된 교류저항의 실수값으로 표시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 양극에 대한 음극의 질량비가 1.2인 단위 셀의 충방전 특성을 표시한 그림이다. 방전전류 10 mA/cm^2 에서 단위 셀의 전압과 Ag/AgCl 기준전극에 대한 양극과 음극의 전압 변화를 측정하였다. 이 그림을 통하여 단위 셀의 전압을 1.6 V까지 높이는 것이 가능함을 알 수 있으며 단위 셀을 0.8 V부터

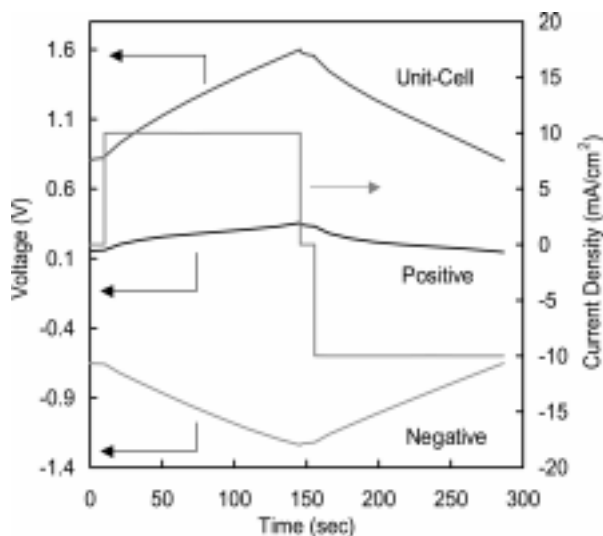


Fig. 1. Charge-discharge curve of unit-cell, positive-, and negative-electrodes.

1.6 V 범위에서 충방전하면, Ag/AgCl 기준전극에 대하여 음극은 -0.7 V에서 -1.25 V, 양극은 +0.1 V에서 +0.35 V로 전압이 각각 변화하는 것을 볼 수 있다.

각 전극에서의 전기화학적 거동을 보다 자세하게 알아보기 위해 단위 셀 및 양극, 음극의 CV 곡선을 Fig. 2에 표시하였다. 양극과 음극의 CV 측정에서 주사속도(scan rate)는 각각의 전위 창 비율을 기준으로 결정하였다. 따라서 양극과 음극의 주사속도 함은 단위 셀의 주사속도와 같다.

Fig. 2(a)에서와 같이, 단위 셀의 CV 곡선은 20 mV/s 이하의 낮은 주사속도에서는 전기이중층적인 거동과 유사함을 알 수 있다. 그러나, 주사속도가 증가하면 환원 피크가 발생하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상의 원인을 보다 자세히 알아보기 위하여

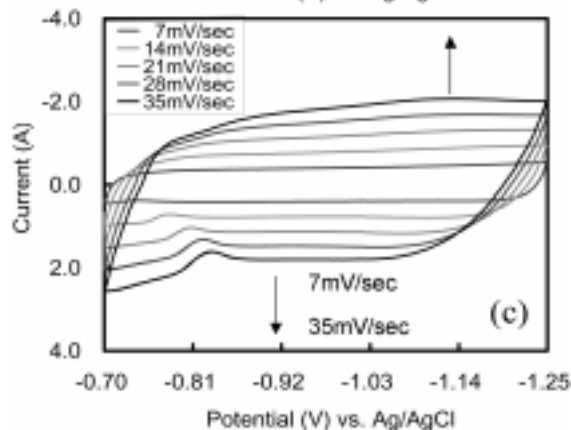
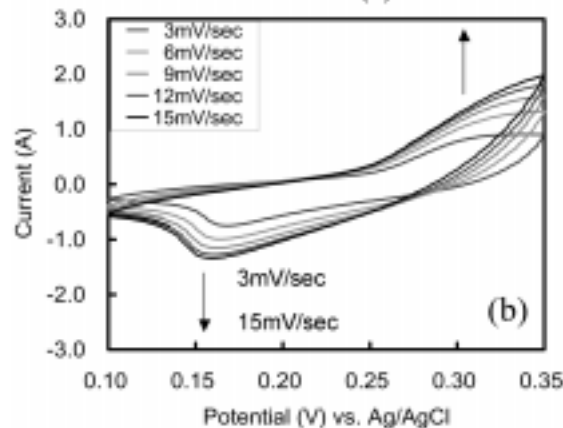
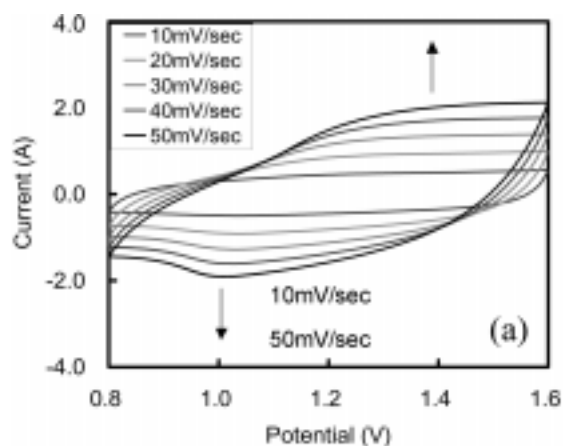


Fig. 2. Cyclic voltammograms of unit-cell(a), positive electrode(b), and negative electrode(c).

양극과 음극에서의 CV 곡선을 살펴볼 필요가 있다.

Fig. 2(b)에서와 같이 얻어진 양극의 경우를 살펴보면, 주사속도가 증가함에 따라 산화 반응이 높은 전위에서도 계속 진행되며 산화와 환원 피크의 전위 차이가 점차 증가한다. 또한, 환원 peak 전위에서의 방전전류의 증가율은 주사속도의 증가율에 크게 미치지 못함을 알 수 있다. 이는 주사속도가 증가함에 따라 환원 peak 전위에서는 용량이 오히려 감소함을 뜻한다.

이러한 용량의 감소는 양극에서 혼합된 활성탄소가 환원반응(NiOOH 와 H^+ 사이에서의 발생되는)과 OH^- 의 이동(양극의 활성탄소 기공으로부터 떨어져 나오는 것을 말함)을 제한하는 것으로 사료된다. 대체로 환원 peak 직후의 전위 영역에서는 양극의 방전전류가 일시적으로 급격히 감소하다가 양극의 전위가 0.10 V(vs. Ag/AgCl)에 가까워짐에 따라 감소되는 정도가 완만해진다. 이것은 환원 peak 직후의 전위 영역에서는 환원반응이 급격히 감소하였음을 의미한다. 그 후에는 OH^- 의 이동이 양극의 방전전류에 영향을 미치는 것으로 보인다. 즉, 아주 느린 주사속도(3 mV/s)에서는 OH^- 의 이동이 서서히 시작되고 이동한 OH^- 의 양이 미미하여 방전전류에 큰 영향을 미치지 않음을 생각할 수 있다. 그러나, 주사속도가 15 mV/s까지 증가함에 따라 환원 peak 직후에 비록 크게 감소하였지만 지속되고 있는 환원반응과 함께 OH^- 의 이동이 빨리 시작되고 그 양이 증가하여 방전전류의 증가에 기여하게 되었을 것으로 생각해 볼 수 있다.

Fig. 2(c)에 보는 바와 같이, 주사속도가 빨라짐에 따라 약 -0.75~-0.85 V(vs. Ag/AgCl) 전위에서 발생하는 음극의 방전전류 감소굴곡(peak라고 하면 증가되는 것을 의미하므로 적절하지 않음)은 양극에서의 환원 peak에 의한 영향이라고 생각할 수 있다. 즉, 음극의 방전전류 굴곡은 양극에서의 환원 peak 직후에 일어나는 환원반응의 급격한 감소와 함께 OH^- 의 이동이 시작되는 전위 영역에서의 불연속적인 전이현상에 기인하는 것이라고 사료된다. 주사속도가 높아짐에 따라, 음극에서의 방전전류 굴곡 발생 이후 -0.7 V(vs. Ag/AgCl)까지의 방전전류가 증가하는 경향은 OH^- 가 양극으로부터 빨리(즉, 높은 전위에서) 떨어져 나오며 떨어져 나온 OH^- 의 양이 증가하는 현상에 기인하여 음극에서의 K^+ 의 이동량(음극으로부터 떨어져 나오는 K^+ 의 양)이 역시 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

양극과 음극의 주사속도에 대한 환원 피크 전류값의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 주사속도에 대한 피크 전류값의 변화 기울기가 일정하지 않은 것으로 보아 양극에서는 유사축전용량 특

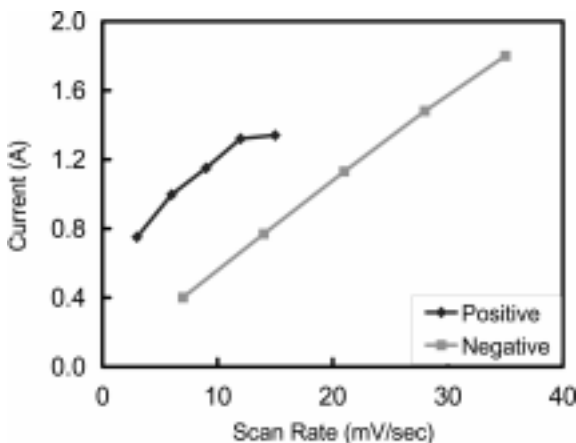


Fig. 3. Cathodic-peak current variations of positive and negative electrodes.

성이 지배적이지 못한 것을 알 수 있다. 이것은 앞에서 기술한 바와 같이, 양극의 활물질로써 활성탄소(AC)와 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 를 사용하였으므로 AC 입자들이 유사축전용량 발현에 영향을 준 것으로 사료된다. 특히, 빠른 주사속도의 경우 양극에 있는 AC 입자들은 OH^- 의 저장용기(reservoir) 역할을 하여 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 또는 NiOOH 입자 계면에서 발생하는 H^+ 산화환원 반응과 OH^- 의 이동속도를 제어하게 되므로 산화 피크 또는 환원 피크의 모양과 크기 및 그 피크발생 전위를 변화시키게 되는 것이다.

본 연구에서 단위 셀의 작동전압을 1.6 V까지 넓일 수 있는 이유로서, 양극에서 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 와 AC 입자의 혼합으로 인한 산화 환원 피크 형태와 그 때의 전류크기 그리고 피크 전위차 확대가 바람직한 영향을 주었을 것으로 사료된다. 양극의 산화와 환원 피크의 최대 전류값은 대응되는 전위에서 음극의 충·방전 전류의 값보다 작았으므로 음극과 양극의 작동전압이 균형을 유지할 수 있었다. 만약 음극의 축전용량이 부족하게 되면 충전시에 음극에는 과전압이 인가되는 상황이 발생하게 된다.

양극에 대한 음극의 질량비가 1.2인 단위 셀의 교류 임피던스를 측정하였으며 다양한 충전 전위에서의 Nyquist plot을 Fig. 4에 표시하였다. 10 mHz부터 수 kHz까지의 주파수 범위에서, 양극의 산화환원 반응이 있다하더라도 0.8 V 이상의 전압으로 충전된 단위 셀에서는 전기이중층 특성이 지배적인 것을

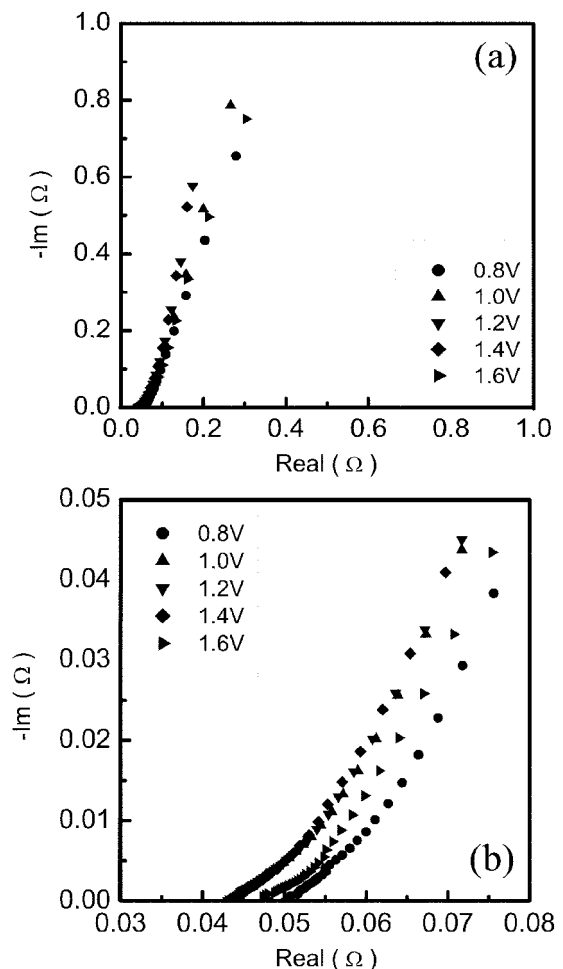


Fig. 4. Ac impedance of unit-cell at the frequency band of 10 mHz to several kHz of resonance frequencies (a) and at the frequency band of 0.5 Hz to the resonance frequencies (b).

알 수 있었다. 0.5 Hz 이상의 주파수에서는 반원형의 임피던스 스펙트럼은 없었으므로 전하전달저항(charge transfer resistance)은 무시할 수 있을 정도로 적음을 알 수 있다.

양극과 음극의 질량비 변화에 대한 특성을 알아보기 위해 0.5 부터 1.8까지의 다양한 질량비를 갖는 단위 셀을 조립하였으며 0.8 V-1.6 V 범위에서 충방전 특성을 조사하였다. 10 mA/cm²-100 mA/cm²의 전류로 방전할 때 얻어진 질량비에 대한 비축전 용량의 변화를 Fig. 5에 표시하였다. 이 그림에서의 비축전 용량은 집전체의 중량을 제외하고 도전제와 결합제를 포함한 단위 셀의 전극물질 총중량에 대한 단위 셀의 축전용량으로 표시한 것이다. 일반적으로 양극과 음극의 비축전용량이 거의 같은 전기이중층 축전기의 경우, 단위 셀의 비축전용량은 반쪽 셀(half-cell)의 비축전용량의 1/4에 해당함을 참고로 하면 단위 셀에 대한 대략적인 비교가 가능하다.

Fig. 5에서와 같이, 10 mA/cm²에서 30 mA/cm² 범위의 낮은 전류밀도의 경우에는 양극에 대한 음극의 질량비가 1.4에서 1.6 일때 매우 큰 비축전용량을 보이며 50 mA/cm² 이상의 큰 전류로 방전할 경우에는 질량비가 약 1.2에서 최적임을 알 수 있었다. 양극에 대한 음극의 질량비가 1.6이고 방전 전류밀도 10 mA/cm² 일때, 양극과 음극의 평균 전극질량에 대한 비축전 용량(전기이중층 축전기의 반쪽 셀으로 가정했을 때의 환산 값)은 580 F/g 이며 이를 근거로 한 에너지밀도는 38 Wh/kg로 환산되었다. 아울러, 양극에 대한 음극의 질량비가 1.2이고 방전 전류밀도 50 mA/cm²일때는 각각 460 F/g, 31 Wh/kg 임을 알 수 있었다.

따라서, 30 mA/cm² 이하의 비교적 낮은 충방전 전류밀도로써 충방전 속도가 빠르지 않아도 되는 사용용도에는 양극과 음극의 질량비를 1.6까지 크게 하는 것이 바람직하며, 그 이상의 큰 충방전 전류밀도로써 충방전 속도가 빠르게 하여 사용해야 하는 경우에는 질량비를 1.2까지 낮추는 것이 바람직함을 알 수 있다. 충방전 속도가 클수록 비축전용량과 에너지밀도는 큰 질량비를 갖는 단위 셀에서 더 빠르게 감소하기 때문이다.

양극에 대한 음극의 질량비가 1.2인 단위 셀의 방전전류에 대한 방전 특성을 Fig. 6에 표시하였다. 10 mA/cm²의 정전류로 1.6 V까지 충전한 후 10, 20, 50, 100 mA/cm²의 정전류로 0.8 V까지 방전하였다. 100 mA/cm²의 높은 전류로 방전하였을 때 약 10초 동안 방전이 가능하였다. 1.6 V에서 0.8 V로

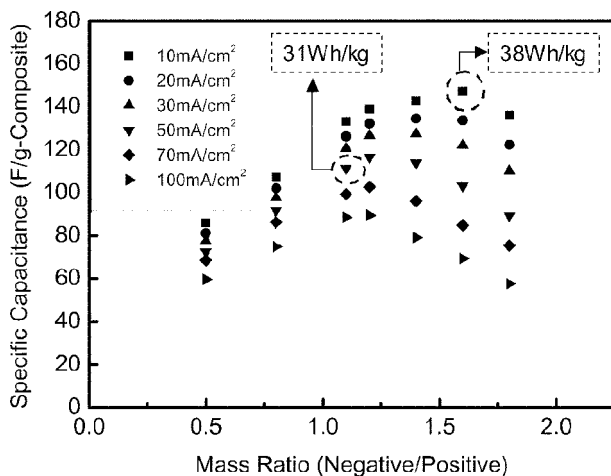


Fig. 5. Specific capacitance variations of unit-cells with different mass ratios.

방전하는 동안의 전압 강하는 초기에는 선형적이지는 않으나 1.3 V 이하에서는 선형성을 유지하는 양호한 방전 특성을 보인다.

Fig. 7에는 양극과 음극의 질량비가 1.2인 단위 셀에 대한 8000회의 충방전 동안 측정된 단위 셀의 용량과 비저항 특성을 나타내었다. 이때 방전 전류는 50 mA/cm²이었으며, 각 2000회의 충방전 횟수마다 ESR에 의한 비저항(specific resistance: Ωcm^2)을 측정하였다. 각각의 2000회의 충방전 동안에 단위 셀의 축전용량은 충방전이 계속됨에 따라 감소하는 경향을 보였으나, 2000회의 충방전 후 ESR 측정한 뒤에는 축전용량이 다시 회복되는 것이 반복됨을 볼 수 있다. 이러한 현상에 대한 해석은 다음과 같이 생각할 수 있다. 즉, 50 mA/cm²이라는 비교적 큰 충방전 전류밀도로 2000회의 충방전을 연속적으로 반복하는 동안에 전극계면에서의 이온들의 확산이 증가하여 전기 이중층 또는 유사축전에 의한 용량 발현이 저하되었음을 생각할 수 있다. 그러나 ESR 측정을 위하여 약 0.8 V의 충전 상태에서 전압이 일정하게 유지되었으므로 그 동안 이온들이 안정되고 양극과 음극에 축전된 전하량이 충분히 평형상태에 도달하게 되었을 것으로 생각할 수 있다. 따라서, ESR 측정 후에 다시 충방전을 하면 ESR 측정 직전의 용량 보다 더 큰 용량을 발현할 수 있게 되는 것으로 사료된다. 충방전 횟수가 진행될수록 비저항은 초기의 1.2 Ωcm^2 에서 1.35 Ωcm^2 로 약간 증가하였다.

Fig. 8은 단위 셀 실험을 마친 후 제작된 1.6 V-1000 F급

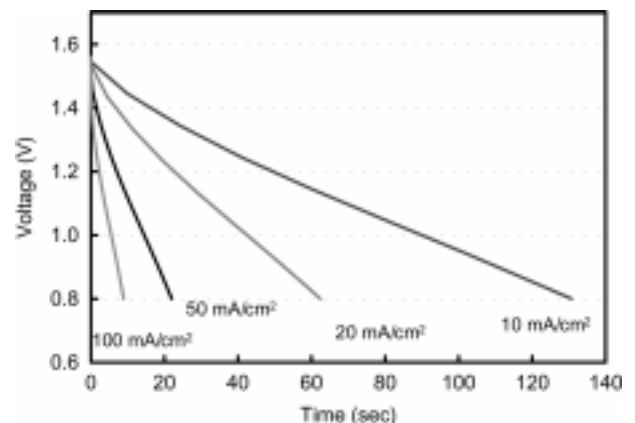


Fig. 6. Discharge curves of unit-cell at different discharge current densities.

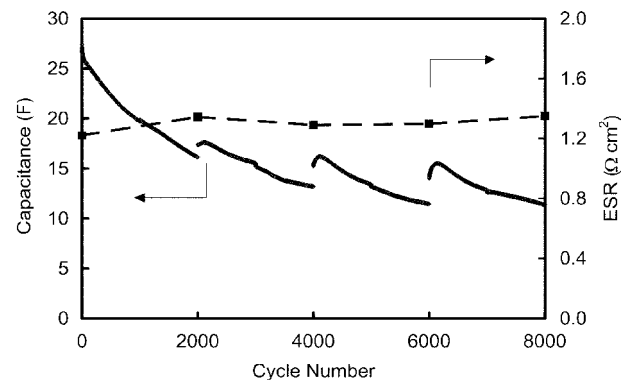


Fig. 7. Cycle stability of the unit-cell with mass ratio 1.2.

시제품의 사진이다. 총중량은 약 140 g이며 크기는 45×23×90 mm이다. 이 시제품의 장기 충방전 시험을 진행 중인데 현재까지 약 10,000 회의 충방전이 진행되는 동안 측정된 시제품의 용량의 변화를 Fig. 9에 표시하였다. 약 4,000 회 이후부터 약 8,000 회 충방전이 될 때 까지 오히려 용량이 조금씩 증가하다가 다시 감소하는 현상을 발견하였으며 그 원인을 규명하기 위한 연구가 수행될 계획에 있다.



Fig. 8. Photo of a proto-type hybrid capacitor.

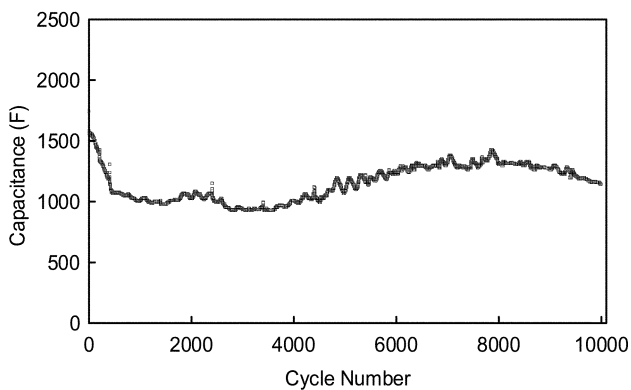


Fig. 9. Cycle stability of a proto-type hybrid capacitor.

4. 결 론

본 연구를 통하여, 수용성 KOH 전해액을 사용하는 하이브리드 전기화학 축전기의 작동전압을 1.6 V까지 높일 수 있음을 확인하였다. 양극의 활물질로써 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 와 AC를 혼합하여 사용할 때, AC 입자는 OH^- 과 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 입자 사이에서 발생하는 산화환원 반응의 속도 또는 OH^- 의 이동속도를 제어하게 되며 이를 이용하여 산화 피크 또는 환원 피크의 모양과 크기 및 그 피크발생 전위를 변화시킬 수 있었다. 양극의 산화환원 피크의 최대 전류값은 대응되는 전위에서 음극의 충·방전 전류의 값보다 작았으므로 음극과 양극의 작동전압이 균형을 이룰 수 있었다.

양극에는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 에 의한 산화환원 반응이 존재하지만 0.8 V 이상의 전압으로 충전된 단위 셀의 경우 전기이중층 특성이 지배적인 것을 교류 임피던스 측정분석을 통하여 알 수 있었다.

양극과 음극의 질량비가 1.6인 단위 셀에서 방전 전류밀도 10 mA/cm^2 일 때, 양극과 음극의 평균 전극 질량에 대한 비축전용량(half-cell 값)은 580 F/g 이었으며 이를 근거로 환산한 에너지밀도는 38 Wh/kg 임을 알 수 있었다. 또한, 양극과 음극의 질량비가 1.2이고 방전 전류밀도 50 mA/cm^2 일 때의 양극과 음극의 평균 전극 질량에 대한 비축전용량은 460 F/g 이고 에너지밀도는 31 Wh/kg 임을 알 수 있었다. 30 mA/cm^2 이하의 비교적 낮은 충·방전 전류밀도로써 충·방전 속도가 빠르지 않아도 되는 사용용도에는 양극과 음극의 질량비를 1.6까지 크게 하는 것이 바람직하며, 50 mA/cm^2 이상의 큰 충·방전 전류밀도로써 충·방전 속도가 빠르게 하여 사용하는 경우에는 질량비를 1.2까지 낮추는 것이 바람직함을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부와 한국에너지기술연구원의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. H. Kim, K. H. Shin, and C. S. Jin, *Electrochemistry*, **69**, 11 (2001).
2. J. H. Park, O. O. Park, K. H. Shin, C. S. Jin, and J. H. Kim, *Electrochem. Solid State Lett.*, **5**, 2 (2002).