

유기용매 전해질에 따른 전기이중층캐패시터의 전기화학적 특성

이선영[†] · 주재백^{*} · 손태원^{*} · 조병원 · 조원일

한국과학기술연구원 나노환경연구센터

^{*}홍익대학교 화학공학과

(2004년 8월 18일 접수 : 2004년 11월 26일 채택)

Electrochemical Characteristics of EDLCs with Selectivity Factors for the Organic Electrolyte

Sun-young Lee[†], Jeh-Beak Ju^{*}, Tae-Won Sohn^{*}, Won-Il Cho, and Byung-Won Cho

Eco-Nano Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

^{*}Department of Chemical Engineering, Hongik University, Seoul 121-791, Korea

(Received August 18, 2004 : Accepted November 26, 2004)

초 록

높은 비표면적을 갖는 carbon과 유기용매 전해질 사이의 계면에서 생기는 전기이중층용량을 기본으로 작동하는 전기이중층 캐패시터는 IC memories, microcomputer 등으로 폭 넓게 사용되며 maintenance-free의 영구적인 back-up용 전원으로 넓게 사용되고 있다. EDLC에 사용되는 전해질은 이온 전도도가 높아야 하고 사용되는 온도 범위가 넓어야 한다. 그리고 고전압을 인가했을 때 전해질이 전기화학적으로 안정해야 한다. 본 실험에서는 고전압에서 안정적인 액상 유기계 전해질을 사용하여 전기이중층캐패시터의 전기화학적 특성을 확인하였다. Paste rolling 방법으로 제조된 탄소전극과 1 M-LiPF₆ in PC-GBL-DEC (volume ratio 1:1:2)의 유기용매 전해질을 사용한 전기이중층캐패시터가 64 F/g의 우수한 비축전용량을 발현하였다.

Abstract: Electric double layer capacitors(EDLCs) based on the charge stored at the interface between a high surface area carbon electrode and an organic electrolyte solution are widely used as a maintenance-free power source for IC memories and microcomputers. The achievement of the excellent performance of the capacitor requires an electrolyte solution which provides high conductivities over a wide temperature range and good electrochemical stabilities to allow the capacitor to be operated at high voltage. The electrochemical capacitor using a carbon material as electrodes and using an organic electrolyte with 1 M-LiPF₆ in PC-GBL-DEC(volume ratio 1:1:2) has specific capacitance of 64 F/g.

Key words : Electric double layer, Organic electrolyte, Ionic conductivity, Viscosity.

1. 서 론

전기화학캐패시터에서 높은 출력을 얻기 위한 하나의 방법론은 전기 전도성을 최대화 함으로써 다공성 구조의 내부 전기저항을 최대화 줄이는 것이다. 따라서 전기화학캐패시터에 사용되는 전해질의 선택은 매우 중요하다. 전기화학캐패시터에 사용되는 전해질은 수용성 전해질, 비수용성 전해질(유기전해질) 및 고체전해질로 분류가 된다. 전해질의 선정은 EDLC의 작동에 매우 중요한데 이유는 충전 시 가해지는 전위에 의해 전해질 용액의 분해가 일어나지 않는 조건에서 사용 전위차가 결정되어야 하기 때문이다. 일반적으로 H₂SO₄, NaCl, HCl, KCl, LiCl, NaOH, KOH, LiOH 등과 같은 수용성 전해질의 경우에는 농도에 따라 차이가 있으나 적용 가능한 단위 cell의 전위는 0.7~1.2 V이다.

이에 반해 비수용액계의 유기 전해액계 전해질의 경우는 전해질 중에 따라 각각 상이하나 이론적으로 적용 가능한 전위차는 약 5.5 V 정도인 것으로 알려져 있으며 비수용액계 전해질은 자유전하, 양이온, 음이온의 농도와 용액에 해리된 이온의 이동도에 따라서 선택되는데 이는 전해질의 용해도, 용액에서의 해리도, 점도 등을 고려해서 전기 이동도가 큰 전해질을 사용하면 주어진 전극재료에 대해서 높은 축전용량을 갖는 단위 cell을 만들 수 있다.

수용성 전해질은 전기전도도가 커서 기본 cell의 내부저항을 줄일 수 있으나 사용전압이 낮아 캐패시터의 에너지 밀도가 낮다. 한편 유기성 전해액은 수용성 전해액보다 점도가 높고, 1/100 배 정도 낮은 전기전도도를 갖는다. 이는 수용성 전해액이 mass transfer 없이 전하가 이동되는 반면에 유기성 전해액은 실질적인 mass transfer에 의해 전하가 이동되기 때문이다. 따라서 유기성 전해액을 사용하는 경우 내부저항이 커져서 충·방전 특

[†]E-mail: 3skyway@hanmail.net

성이 수용성 전해질보다 좋지 못한 단점이 있으나, 적용 가능한 전위차가 높아 사용전압의 제곱에 비례하는 캐패시터의 에너지 밀도를 높일 수 있고 사용가능한 온도 범위가 $-25\sim 85^{\circ}\text{C}$ 로 넓은 범위에서 실용 가능하며, 고내압화, 소형화 등이 가능하다는 장점이 있다.¹⁻³⁾

따라서 본 연구에서는 액상 유기 전해질에서 사용 가능한 고려 조건을 충족할 수 있는 다양한 유기 용매의 조합과 염의 종류 및 농도에 따라 액상 유기 전해액을 제조하였으며 제조된 유기 전해액에 따른 전기이중층캐패시터의 단위 unitcell을 제작하여 순환전위전류, 임피던스 등의 방법으로 전위 안정영역을 조사하여 유기계 전기이중층캐패시터에 사용 가능한 최적의 액상 유기 전해질 조합을 선정하고자 하였다.

2. 실험

2.1. Paste rolling method에 의한 EDLC용 전극제조

EDLC용 전극을 제조하기 위해서 비표면적이 큰 활성탄(MSP-20)과 도전제로는 acetylene black(supplied by Osaka Gas)을 사용하였으며, 결합제로는 PTFE(polytetrafluoroethylene)를 사용하였다.

EDLC용 활성탄소전극의 조성은 활물질과 도전제 비율을 55 wt% : 40 wt%로 하고 결합제를 5 wt%로 고정하고 용매로 에탄올을 이용하여 점성이 생길 때 까지 혼합한 후 rolling press를 이용하여 일정한 두께로 제조하였다. 제조된 얇은 판상 전극은 상온에서 4시간 정도 건조시킨 후 직사각형($3\times 4\text{ cm}$)모양으로 절단하여 current collector로 쓰이는 Al-mesh에 rolling press를 사용하여 압착하였고 전극 크기를 $3\times 4\text{ cm}$ 로 하여 활물질의 양을 기록하고, 다시 80°C 의 진공건조기에서 EDLC 조립 시 까지 24시간 이상 건조시켰다. Fig. 1에 전기이중층캐패시터 활성탄소전극 제조방법의 공정 순서를 나타냈다.

2.2. EDLC의 조립

EDLC의 조립은 수분의 함량이 10 ppm 이하의 조건인 dry

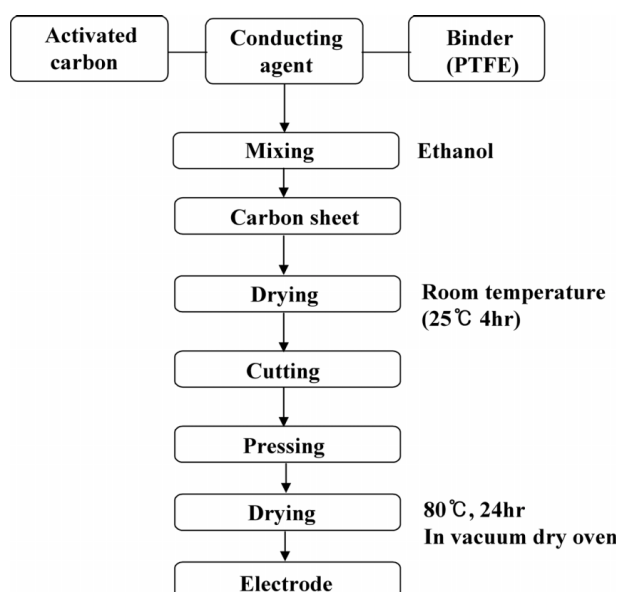


Fig. 1. Schematic process of activated carbon electrode preparations by paste rolling method for electric double layer capacitor.

room에서 행하였다. 양쪽 전극에 충분히 건조된 동일한 활성탄 소전극을 준비하고, 전기적인 절연을 위하여 사용된 분리막은 PP(poly-propylene) sheet(Celgard®3501)를 사용하였다.

전해질염으로는 1 M-LiPF₆(lithium hexafluorophosphate, Aldrich Chemical Company. Inc), 1 M-LiBF₄(lithium tetrafluoroborate, Aldrich Chemical Company. Inc), 1 M-LiClO₄(lithium perchlorate, Aldrich Chemical Company. Inc), 1 M-LiCF₃SO₃(lithium trifluoromethanesulfonate, Aldrich Chemical Company. Inc)를 사용하였으며, 유기용매로는, PC(propylene carbonate, Mitsubishi Chemical Company. Ltd), DEC(diethyl carbonate, Mitsubishi Chemical Company. Ltd), GBL(γ -Butyrolactone Chemical Company. Ltd)의 3종류를 혼합하여 사용하였다. EDLC에 대한 유기용매의 영향을 조사하기 위해 먼저, 1 M-LiPF₆ 염을 함유한 PC-GBL(volume ratio 1:1), PC-GBL-DEC(volume ratio 1:1:2)를 각각 액상 유기 전해질로 사용하였고, 염의 영향은 PC-GBL-DEC(volume ratio 1:1:2) 용매를 바탕으로 1 M의 LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiCF₃SO₃의 염을 각각 사용하여 가장 적합한 염을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Solvent의 전기화학적 특성

Fig. 2는 MSP-20 전극을 이용하여 2 V와 3 V에서 용매 별

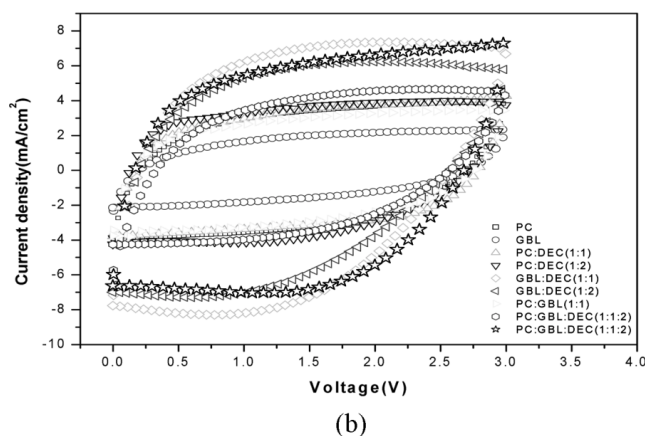
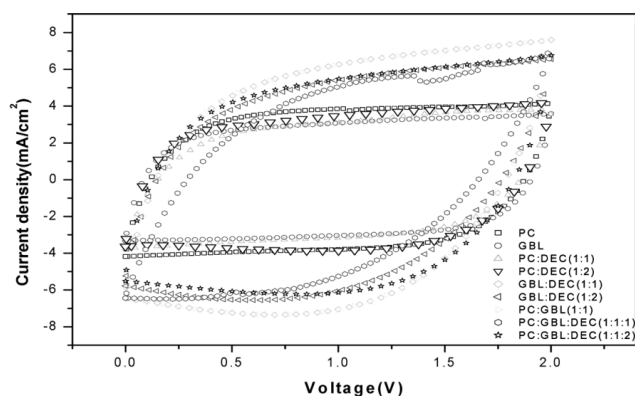


Fig. 2. Cyclic voltammograms of EDLC in different organic co-solvent based on lithium hexafluorophosphate (voltage window: (a) 0~2.0 V, (b) 0~3.0 V, scan rate: 5 mV/sec).

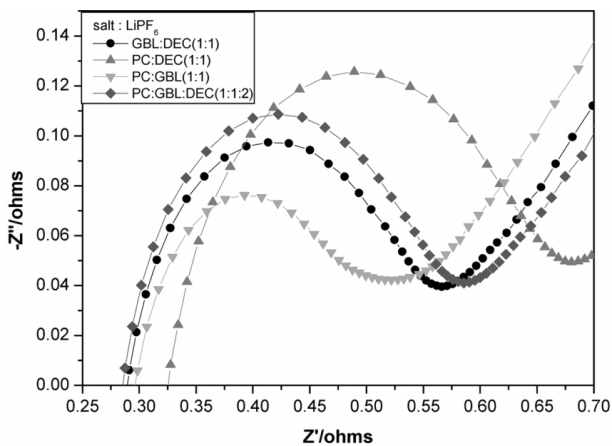
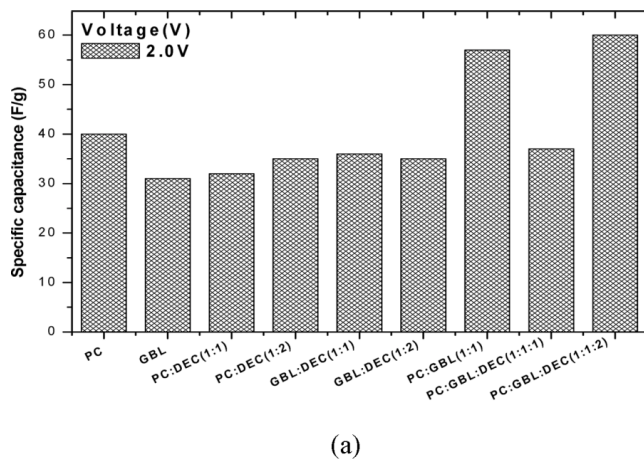
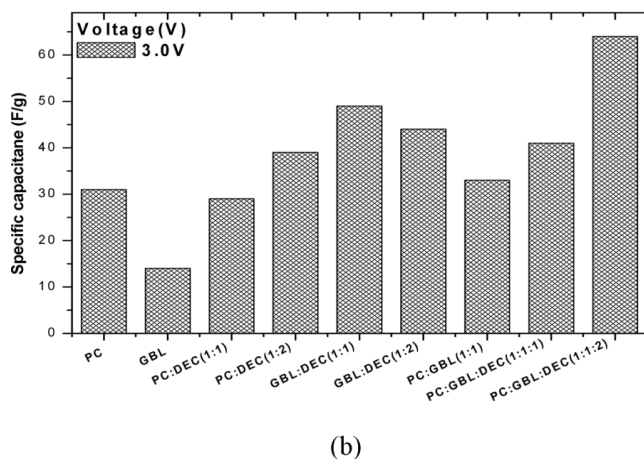


Fig. 3. Complex impedance diagrams of the EDLC in different organic co-solvent based on lithium hexafluorophosphate (frequency range: 10 mHz ~ 2 MHz, amplitude: 5 mV).



(a)



(b)

Fig. 4. Specific capacitance of EDLC in different organic co-solvent based on sodium hexafluorophosphate (voltage window: (a) 1~2.0 V, (b) 1~3.0 V, current density: 10 mA/cm²).

순환전압전류를 나타낸 그림이다. 2.0 V에서 PC-GBL(volume ratio 1:1)이 전해질 분해 없이 안정하고 이상적인 EDLC 특성을 보여주고 있다. 전압에 대한 전류 변화가 없는 즉 전기 이중층이 형성되는 범위는 0.35~2 V까지로 다른 유기용매에 비해서

가장 넓게 나타났다. 또한 산화환원과 관련된 전류 값은 관찰되지 않았다.

PC가 점도는 높은 반면에 유전율이 64.4로 높으므로 이온전도도가 높고 GBL의 경우에는 점도가 낮기 때문에 PC에 GBL이 첨가함으로 인해서 점도가 낮아져 Li⁺와 PF₆⁻ 이온의 mobility가 향상되었기 때문이라고 판단된다.⁴⁾

3 V에서는 전기화학적으로 안정하고 가장 이상적인 rectangular shape을 나타낸 것은 2 V에서와 달리 PC-GBL-DEC(volume ratio 1:1:2)이다. PC와 GBL에 DEC를 첨가함으로 인해서 점도가 낮아지고 이온전도도가 증가된 것으로 사료된다.

3 V 이상에서도 실험을 하였으나 2 V와 3 V에 비해서 rectangular shape에서 벗어났으며, 이는 전압의 상승으로 인해 리튬이온이 carbon에 도금되기 때문에 3 V 이상에서는 원하는 data를 얻지 못하였다.

Fig. 3은 Open circuit voltage에서 5 mV의 전압진폭으로 10 mHz와 1 MHz의 주파수 범위에서 액상 유기 전해질을 이용한 EDLC의 complex impedance 결과와 전해질의 벌크저항과 반응저항을 비교한 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 액상 유기 전해질의 벌크저항은 0.275~0.325 Ω으로 나타났다.⁵⁾ 염을 LiPF₆로 고정하고 용매를 변화시킨 EDLC에서 반응저항이 PC-GBL-DEC(volume ratio 1:1:2)가 0.57 Ω과 ESR의 경우 0.5 Ω으로 나타났다. 앞의 CV data에서 관찰한 결과 low voltage에서는 이상적이었으나 voltage가 상승되면서 EDLC의 이상적인 curve에서 벗어남을 알 수 있었다.

Fig. 4는 1 M의 LiPF₆와 PC, GBL 유기용매를 고정하고 PC, GBL, PC-DEC(volume ratio 1:1), PC-DEC(volume ratio 1:2), GBL-DEC(volume ratio 1:1), GBL-DEC(volume ratio 1:2), PC-GBL(volume ratio 1:1), PC-GBL-DEC(volume ratio 1:1:1), PC-GBL-DEC(volume ratio 1:1:2)를 이용하여 유기용매 변화에 따른 EDLC의 비축전용량을 비교한 그림이다. 이때 집전체로 Al-mesh를 사용하였기 때문에 뒷면에도 영향을 미칠 것으로 생각하여 활물질 양을 계산할 때 접촉되는 부분 뿐만 아니라 뒤쪽부분까지 고려하였다. PC-GBL-DEC(volume ratio 1:1:2)를 유기용매로 사용한 EDLC의 경우가 60~64 F/g으로 가장 우수한 비축전용량을 나타내었다. 이는 이온 전도도가 우수하며 점도가 높은 PC에 상대적으로 점도가 낮은 GBL과 DEC를 첨가하여 점도를 낮춤으로써 이온의 이동을 용이하게 하였으며 활성탄소전극과의 젖음성도 증가시켜 가장 우수한 비축전용량을 발현한 것으로 사료된다. 즉 이온전도도, 전해질의 점도 그리고 활성탄소전극과 전해질간의 젖음성은 EDLC가 우수한 비축전용량을 발현하는데 중요한 요소라고 판단된다.⁶⁻⁹⁾

결국 고전압에서 전해질 분해 없이 가장 안정적이고 이상적인 용매는 앞의 순환전압전류, 임피던스, 비축전용량의 결과에서 알 수 있듯이 용매는 PC-GBL-DEC(volume ratio 1:1:2)임을 알 수 있었다.

3.2. 염의 전기화학적 특성

용매 실험에서 나온 결과를 바탕으로 염의 영향 평가는 용매를 PC-GBL-DEC(volume ratio 1:1:2)로 고정된 상태에서 실험하였다.

Fig. 5는 최적 유기 용매인 PC-GBL-DEC(volume ratio 1:1:2)에서 전해질 염에 대한 순환전압전류 곡선을 나타낸 그림이다. 전기 이중층이 형성되는 전압범위는 LiPF₆가 가장 넓었다. 이는 LiPF₆에서 이온간 접촉거리가 0.330 Å으로 LiBF₄와 LiClO₄,

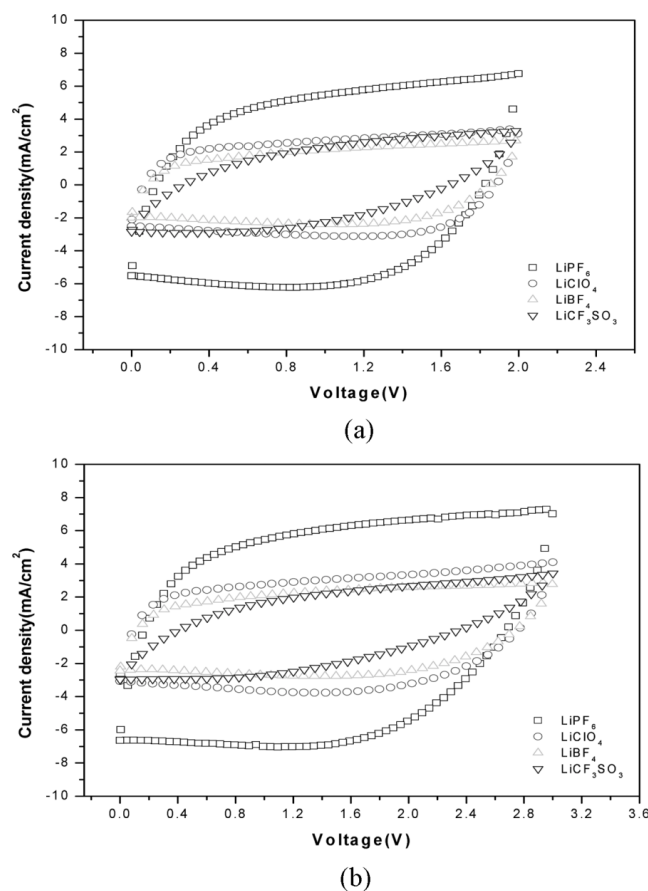


Fig. 5. Cyclic voltammograms of EDLC in solutions of different salts and PC-GBL-DEC (volume ratio 1:1:2) (voltage window : (a) 0~2.0 V, (b) 0~3.0 V, scan rate: 5 mV/sec).

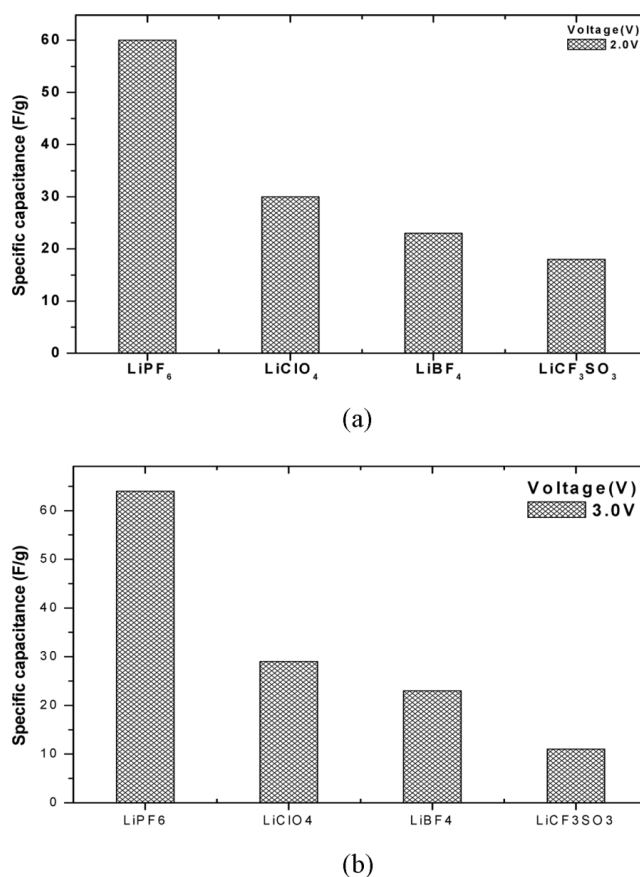


Fig. 7. Specific capacitance of EDLC in solution of different salts and PC-GBL-DEC (volume ratio 1:1:2) (voltage window: (a) 1~2.0 V, (b) 1~3.0 V, current density: 10 mA/cm²).

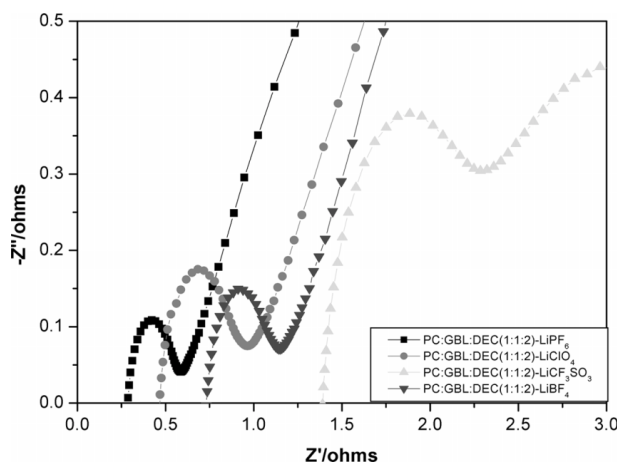


Fig. 6. Complex impedance diagrams of EDLCs in solution of different salts and PC-GBL-DEC (volume ratio 1:1:2) (frequency range: 10 mHz~1 MHz, amplitude: 5mV).

LiCF₃SO₃의 양이온과 음이온의 이온간 접촉거리가 0.305 Å, 0.313 Å, 0.346 Å이다. LiCF₃SO₃ 이온간 접촉거리가 가장 멀지만 PC와 GBL에서 LiPF₆가 LiCF₃SO₃ 보다 해리 능력이 뛰어나 이온의 분리가 용이하여 전기화학적 안정성 또한 우수하기 때문이라고 판단된다.¹⁰⁾

Fig. 6은 open circuit voltage에서 5 mV의 전압진폭으로 10 mHz~1 MHz의 주파수 범위에서 전해질의 음이온 변화에 따른 전해질 벌크저항과 반응저항을 측정된 결과 LiPF₆에서 벌크 저항 0.25 Ω, 반응 저항 0.75 Ω으로 가장 낮은 수치를 나타냈다.

Fig. 7은 1M의 리튬 양이온과 최적유기용매인 PC-GBL-DEC (volume ratio 1:1:2)를 고정하고, 전해질 염의 음이온 변화에 따른 EDLC의 비축전용량을 비교한 그림이다. PF₆⁻을 전해질염의 음이온으로 이용한 EDLC의 경우 비축전용량이 60~64 F/g으로 가장 우수하였다. 이는 음이온(PF₆⁻)이 전기화학적으로 가장 안정하기 때문이라고 판단된다. 비록 음이온의 크기 면에서는 CF₃SO₃⁻(0.602 nm), PF₆⁻(0.295 nm), ClO₄⁻(0.24 nm), BF₄⁻(0.232 nm)의 순으로 작아져 BF₄⁻의 경우 비축전용량 발현이 우수할 것으로 사료되나 활성탄의 기공크기 면에서 볼 때 기공의 크기가 음이온 크기에 비해 상대적으로 매우 작아 음이온의 크기가 비축전용량의 발현에는 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.⁶⁾

이온의 해리 능력면에서 LiPF₆, LiClO₄, LiBF₄, LiCF₃SO₃ 순으로 낮아지는 것을 볼 때 이온의 확산과 순간적인 이온의 정렬 양에 의해 발생하는 비축전용량의 발현에서 LiPF₆가 가장 우수하다고 판단된다.⁶⁾

Fig. 8은 1 M의 LiPF₆를 고정하고 유기용매의 물리적 특성인 viscosity와 이온전도도를 측정된 결과 그래프이다. 이는 그래프에서 알 수 있듯이 GBL의 viscosity가 가장 낮고 이온전도도가

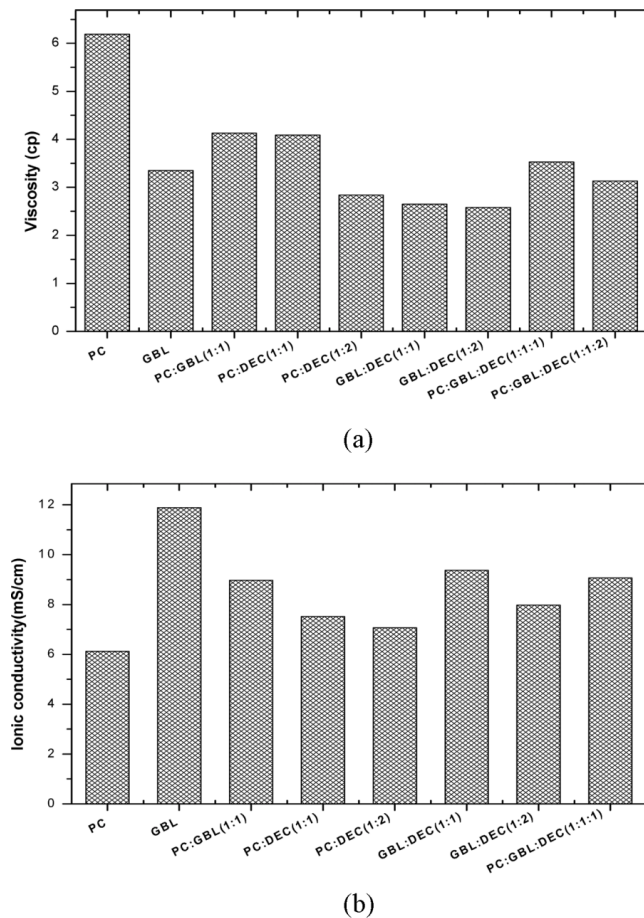


Fig. 8. Ionic conductivity and viscosity with various organic solvent and salts.

높음을 알 수 있었다. 이로 인해 점도가 높고 이온전도도가 높은 PC 유기용매에 점도가 낮고 이온전도도가 좋은 GBL을 첨가해 줌으로써 점도가 낮아지고 이로 인해 이온의 이동이 용이해져서 이온전도도가 증가한 것으로 사료된다.

4. 결 론

액상 유기 전해질을 이용한 EDLC의 충·방전 실험 시 고전압(3 V)에서 이상적인 capacitor의 특성을 나타낸 전해질은 1 M LiPF_6 in PC-GBL-DEC(volume ratio 1:1:2)이다. 1 M LiPF_6 in PC-GBL-DEC(volume ratio 1:1:1) 액상유기 전해질을 이용한 EDLC의 비축전용량이 64 F/g으로 다른 액상 유기전해질 보다 우수하였고, 순환전압전류 곡선에서도 산화·환원과 관련된 전류 값없이 0-3 V까지 가장 이상적인 rectangular shape를 나타내었다. 이는 이온전도도가 우수한 반면 점도가 높은 PC 용매에 상대적으로 점도가 낮고 이온전도도가 좋은 GBL과 DEC를 첨가함으로써 인해 점도가 낮아져 이온의 이동을 용이하게 하고 활성탄소전극과의 젖음성을 증가시켰기 때문이다. 또한 PC와 GBL에서의 해리도를 보면 LiPF_6 가 LiCF_3SO_3 보다 해리능력이 뛰어나고 이온의 분리가 용이하여 전기화학적 안정성이 우수하기 때문이라고 사료된다.

참고문헌

1. B. E. Conway, in Proc. Intern. Symp. on Fundamentals and applications of Electrochemical Capacitors, p. 175, Quebec (1997).
2. D. Zogbi, in Proc. 6th. Intern. Symp. on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, p. 350-360, Florida, USA (1996).
3. C. M. Yang, *J. of the Korean Electrochemical Society*, **4**, 113 (2001).
4. 伊豆津公佑, “非水溶液の電氣化學” 培風館, 1994.
5. B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors; Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic, Plenum Publishers, N. Y. p. 31 (1999).
6. M. Ue, K. Ida and S. Mori, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2989 (1994).
7. Makoto Ue, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(12), 3336(1994)
8. M. Morita, M. Goto and Y. Matsuda, *J. Appl. Electrochemistry*, **22**, 901 (1992).
9. Alan B. McEwen, Tom Blakley, Victor R. Koch, The 6th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, Florida, DEC. 9-11 (1998).
10. Makoto Ue, *Electrochem. Acta*, **39**, 2083 (1994).