유기전해질 전기2중층콘덴샤의 제작과 그것의 전기화학적특성에 대한 연구

리충남, 전민웅

최근년간 연산축전지, 리티움이온축전지와 같은 2차전지를 대신할수 있는 새로운 에네르기저장장치인 전기2중층콘덴샤가 등장하여 세계적인 연구초점을 모으고있다.[1-4] 전기2중층콘덴샤는 고속충방전이 가능하고 사용수명이 긴 우점으로 하여 대출력을 요구하는 장치들에서 2차전지대신에 효과적으로 리용할수 있다. 전기2중층콘덴샤개발에서 나서는 가장 중요한 문제는 에네르기밀도를 최대로 높이는것이다.

우리는 전기2중충콘덴샤의 에네르기밀도를 높일 목적으로 종전의 산, 알카리전해액대 신에 유기전해액을 리용한 대칭형전기2중충콘덴샤를 제작하고 그것의 전기화학적특성을 검토하였다.

실 험 방 법

기구로는 시료혼합분쇄기(《QCE24》), 진공건조로, 정류기, 전압안정기, 자석교반기, 연도기, 제습함, 쌍통롤기를, 원료로는 활성탄(40 μ m이하, BET표면적 1 120 m^2 /g), 그라폔(BET표면적 1 200 m^2 /g), 고순도흑연(회분 0.2%이하), PVDF(폴리플루오리드비닐리덴), NMP(N-메틸피롤리돈), Cu와 Al박지를 리용하였다.

콘덴샤제작 먼저 전도성점결제를 만들기 위하여 PVDF 1g을 취하여 10mL의 NMP용액에 풀고 자석교반기로 5h동안 천천히 교반한 다음 교반속도를 점차 높여 1h동안 교반하였다.

다음 활성탄과 그라펜을 각각 흑연과 8:1의 비률로 섞어 시료혼합기에서 균일혼합하였다. 이것을 우에서 제조한 점결제와 혼합하고 3h동안 자석교반기에서 세게 교반하여 걸죽한 반죽물을 제조하였다. 이 반죽물을 연도기로 100μm두께로 Cu, Al박지의 한쪽면에 각각 연도하였다. 다음 건조로에서 70℃, 2h동안 건조시키고 쌍통롤기로 압연하여 콘덴샤전극을 제작하였다. Cu박판전극을 음극으로, Al박판전극을 양극으로 하고 그 사이에 3겹 PP격막을 끼워넣어 콘덴샤외통에 반조립하였다. 다음 진공건조로에서 10h동안 진공건조시킨 후 제습함(습도 3%이하)에서 1:1 DMC(디메틸카르보나트)+EC(에틸렌카르보나트)(LiPF6포함)전해액을 주입하여 콘덴샤를 완조립하였다.

전기화학적특성측정 조립한 콘덴샤의 전기화학적특성은 전압안정기에서 정전류방식으로 충방전을 진행하여 비용량을 결정하는 방법으로 측정하였다.

전기화학적특성측정장치는 그림 1과 같다.

쿈덴샤의 전기용량과 탄소전극의 비용량은 다음식으로 결정한다.

$$C_{\neq} = I\Delta t/\Delta U \tag{1}$$

$$C_{\text{F}} = 2I\Delta t/m\Delta \varphi \tag{2}$$

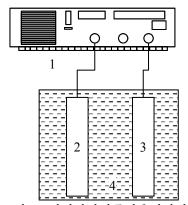


그림 1. 전기화학적특성측정장치 1-전압안정기, 2-양극(Al박지), 3-음극(Cu 박지), 4-전해질(DMC+EC, LiPF₆)

여기서 $C_{\mathbb{R}}$ 은 콘덴샤의 전기용량, Δt 는 충전 및 방 전시간, ΔU 는 Δt 시간동안의 쿈덴샤의 전압변화, $C_{\mathbb{P}}$ 은 탄소전극의 전기용량, $\Delta \varphi$ 는 Δt 시간동안의 탄소 전극의 전위변화, m은 음극안의 활성탄질량이다.

모든 쿈덴샤의 비용량은 5mA/cm²의 전류밀도 에서 10차 충방전후 충방전곡선의 선형성이 만족 되는 50~75%사이에서 계산하였다.

실험결과 및 해석

탄소재료종류에 따르는 전기2중층콘덴샤의 비용량 특성 현재 세계적으로 전기2중층쿈덴샤에 리용하

는 탄소재료는 활성탄, 탄소기체겔, 탄소나노관, 탄소섬유, 그라펜 등이다.[4]

전기2중층콘덴샤에 적합한 탄소재료는 우선 큰 비표면적과 알맞는 기공구조(보통 2 ~50nm), 높은 비전도도를 가져야 한다.

최근 재료기술의 급속한 발전과 함께 큰 비표면적과 높은 비전도도를 가진 그라폔재 료가 개발되여 전기2중층쿈덴샤개발에서 큰 전진이 이룩되였다.[2]

우리는 전기2중충쿈덴샤의 세계적인 개발추 세와 우리 나라의 실정에 맞게 콘덴샤전극재료 로 국내에서 생산되는 활성탄과 그라폔을 선택 하고 그 비용량특성을 검토하였다. 우의 실험방 법으로 제작한 전기2중층쿈덴샤의 충방전곡선은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 우리가 만든 전 기2중층쿈덴샤의 충방전곡선의 대칭성은 비교적 좋으며 콘덴샤적거동을 한다.

충방전곡선결과로부터 식 (1), (2)에 따라 활 성탄과 그라펜의 비용량을 계산한 결과 그 값은 각각 16, 31F/g이였다. 이로부터 그라펜이 활성

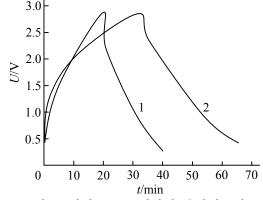


그림 2. 전기2중층쿈덴샤의 충방전곡선 (10차, 5mA cm⁻², 정전류방식) 1-활성탄, 2-그라폔

탄에 비하여 비용량이 거의 2배에 달한다는것을 알수 있다.

우의 결과로부터 우리 나라에서 만든 그라폔이 아주 좋은 전기2중층쿈덴샤재료라는 것을 알수 있다.

단추형 전기2중층콘덴샤의 제작과 그 특성 우의 실험결과에 기초하여 그라펜으로 단추형 전기2중층쿈덴샤를 제작하고 그 용량특성, 충방전효률, 자체방전특성, 수명특성을 검토하 였다. 우의 실험방법에 따라 크기가 1cm×8cm인 Cu, Al박지로 각각 콘덴샤전극을 만들어 단추형콘데샤외통에 조립하였다. 이 콘덴샤의 충방전곡선은 그림 3과 같다.

그림 3으로부터 콘덴샤의 충전, 방전용량을 계산하면 각각 34.5, 35.2F이며 그 충방전 효률은 98%이상이다.

다음으로 자체로 제작한 전기2중층쿈덴샤의 자체방전특성을 검토하였다.(그림 4)

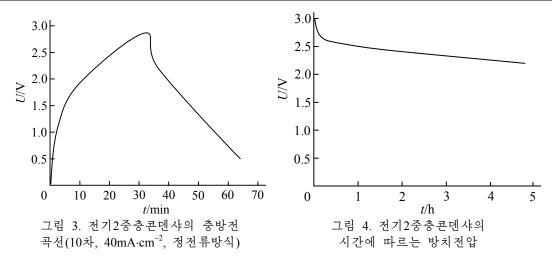


그림 4로부터 콘덴샤가 초기(1~2min정도)에는 3V에서부터 2.7V까지 비교적 빨리 자체방전되며 그후 자체방전속도는 서서히 감소되는데 이 구간에서의 자체방전속도는 0.002V/h로서 선행연구[1, 3]에 비교해볼 때 비교적 작은 값에 도달한다.

이상의 결과로부터 우리가 만든 전기2중충쿈덴샤는 비교적 좋은 전기화학적특성을 가지고있으며 시동 및 가속을 비롯한 대출력을 요구하는 기재들에 효과적으로 리용할수 있다는것을 알수 있다.

맺 는 말

우리는 전기2중충쿈덴샤의 에네르기밀도를 높일 목적으로 일부 탄소재료를 리용한 유기전해질 전기2중충쿈덴샤를 제작하고 그 전기화학적특성을 검토하였다.

결과는 다음과 같다.

탄소재료: 흑연: 점결제 = 8:1:1(질량%)의 배합비로 콘덴샤를 제작하였을 때 그라 펜을 기본재료로 한 콘덴샤는 활성탄을 기본재료로 한 콘덴샤에 비하여 비용량특성이 거의 2배이상에 달한다. 그라펜을 기본활성물질로 하여 만든 단추형콘덴샤의 방전용량은 32.5F이며 자체방전속도는 0.002V/h로서 아주 좋은 전기화학적성능을 가지며 대출력을 요구하는 장치들에 실용적으로 쓰일수 있다.

참 고 문 헌

- [1] B. Daffos et al.; Journal of Power Sources, 196, 1620, 2011.
- [2] Amit Kumar Das et al.; Journal of Electroanalytical Chemistry, 739, 10, 2015.
- [3] Jinhui Hao et al.; Journal of Colloid and Interface Science, 426, 131, 2014.
- [4] Dewei Wang et al.; Journal of Colloid and Interface Science, 417, 270, 2014.

주체107(2018)년 1월 5일 원고접수

On the Preparation of the Organic Electrolyte Electric Double Layer Capacitor and its Electrochemical Characteristics

Ri Chung Nam, Jon Min Ung

In order to increase the energy density of electric double layer capacitor, we manufactured the organic electrolyte electric double layer capacitor by using various carbon materials and considered its electrochemical characteristics.

The results are as follows: when we made electric double layer capacitor with mixture ratio carbon: graphite: fixation = 8:1:1, the specific capacitance of the electric double layer capacitor that is based on graphen is almost two times than activated carbon.

This button type capacitor has the capacitance of 32.5F, the itself discharge rate of 0.002V/h and it can be practically used in various devices required large power.

Key words: electric double layer capacitor, organic electrolyte