

전기2중층콘덴샤의 전압과 비에네르기특성개선

전민웅, 리미현

전기2중층콘덴샤(EDLC)의 비에네르기와 안정성은 높은 출력을 요구하는 장치들에서 EDLC의 적용가능성을 결정하는 가장 중요한 인자이다. EDLC는 초급속충방전특성과 높은 비출력, 긴 사용수명, 높은 충방전효율 등의 우월한 특성을 가진 새로운 첨단형록색 전기에네르기저장요소로서 전기자동차를 비롯한 각종 료전기재의 시동 및 가속용전원, 전자장치 및 기재의 전원 등으로 광범히 연구되고있으며 응용분야는 날을 따라 넓어지고 있다.[1, 3, 9-11]

EDLC의 정전용량 및 비에네르기는 전통적인 콘덴샤들에 비하여 수백~수천배나 크지만 축전지보다는 비에네르기가 수~수십배 작다. 따라서 EDLC의 비에네르기를 개선하는 것은 EDLC의 응용분야를 확대하는데서 매우 중요한 문제이다.

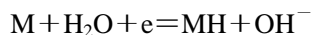
최근 비에네르기를 크게 하기 위하여 RuO_2 과 구조가 비슷한 축전지의 양극재료(NiOOH , MnO_2 , PbO_2 등)들을 콘덴샤의 양극재료로, 탄소질재료를 음극재료로 리용한 비대칭전기화학콘덴샤(EHC)가 개발되어 리용되고있다.[1, 4-10]

우리는 EDLC용활성탄전극에 금속수소화물-니켈축전지용수소저장합금과 수산화니켈을 약간 첨가한 EDLC의 충방전특성과 비에네르기를 평가하였다.

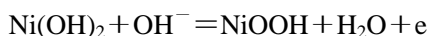
실험 방법

동작전압과 비에네르기제고원리 수산화니켈과 수소저장합금이 양극과 음극에 각각 첨가될 때 EDLC의 동작전압은 높아지는데 그것은 MH-Ni축전지[5]의 동작원리에 기초하여 설명할수 있다.

EDLC가 일정한 전압까지 충전될 때 물분자들이 음극겔면에서 수소원자와 OH^- 으로 분해되는데 이때 수소원자들은 수소저장합금겔면에 흡착되고 흡착된 수소원자는 합금속으로 확산되어 금속수소화물을 형성한다.



한편 양극에서 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 은 OH^- 과 반응하면서 NiOOH 로 산화된다.



EDLC가 방전될 때 NiOOH 가 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 로 환원되고 합금내부의 수소원자들은 겔면으로 확산되어 흡착상태의 원자수소를 형성하며 이것이 다시 수소저장합금을 재생하면서 H_2O 로 산화된다.

전기화학적반응물림새로부터 EDLC의 동작전압이 높아지고 1V이상의 전압에서 물의 전기분해에 의한 수소와 산소기체가 발생하는것을 방지함으로써 콘덴샤의 안정성, 충방전효율, 비에네르기를 높일수 있다는것을 알수 있다.

첨가된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 은 비대칭EHC(니켈-활성탄)에서처럼 준과라데이반응과 계면전기2중층을 형성하여 전하를 축적하므로 충방전곡선의 대칭성이 더 좋아지고 비용량도 높아진다.[10]

양극제조방법 립도가 $63\mu\text{m}$ 이하이고 비표면적이 $1120\text{m}^2/\text{g}$ 인 목질계활성탄과 약간량의 립편상흑연, 아세틸렌그을음, 수산화니켈 3%정도를 섞어 배합기에서 마른 상태로 충분히 혼합하였다. 다음 여기에 테플론현탁액과 에틸알콜을 첨가하고 계속 교반하여 연고상태의 반죽물을 만들었다.[2] 이것을 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 에서 물기를 리용하여 두께가 $0.6\sim 0.8\text{mm}$ 정도인 전하담지막을 만들고 그것을 집전체인 발포니켈판(두께 1.2mm , 기공률 95%, 면밀도 $510\text{g}/\text{m}^2$) 위에 놓고 $250\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 압착성형한 다음 자연건조, 진공건조시켜 시험용EDLC의 양극을 제조하였다.

음극제조방법 시험용EDLC의 음극은 수산화니켈대신 수소저장합금을 첨가하여 양극과 같은 방법으로 만들었다.

비교용EDLC의 활성탄전극제조에서는 수산화니켈과 수소저장합금을 첨가하지 않았다.

양극과 음극은 기계적세기가 좋고 많은 량의 용액을 흡수할수 있는 폴리프로필렌부직포에 의하여 분리되어있으며 전해액은 $7\text{mol}/\text{L}$ KOH를 리용하였다.

특성평가 일정한 전류밀도와 전압구간에서 충방전을 10회 반복하여 전극들을 충분히 활성화시킨 후 충방전특성을 평가하였다. 콘덴서와 개별적전극들의 비용량들을 선행연구[1, 10]에서 제기한 방법으로 측정하였다.

실험결과 및 해석

충방전순환특성 $50\text{mA}/\text{g}$ 의 정전류와 $0.01\sim 1.30\text{V}$ 에서 충방전을 10회 반복한 시험용EDLC의 충방전곡선은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 1.30V 의 높은 충방전전압에서도 충방전곡선의 대칭성이 매우 좋으며 EDLC의 전형적인 충방전특성을 만족시킨다. 따라서 콘덴서는 충방전효율이 높고 안정하게 동작한다는것을 알수 있다.

충방전특성 각이한 전압구간에서 충방전을 10

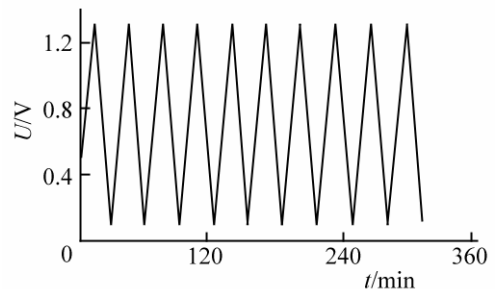


그림 1. 시험용EDLC의 충방전곡선

회 반복한 후 시험용EDLC와 비교용EDLC의 충방전곡선은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 시험용EDLC에서는 곡선의 대칭성이 매우 좋다. 즉 충방전특성이 매우 안정하며 충방전효율이 매우 높다는것을 알수 있다.

비교용EDLC에서는 곡선의 경사가 비교적 완만하며 충전시간이 비교적 길다. 이로부터 활성탄 전극에서는 물전기분해가 1V 이상의 전압에서 일어난다는것을 알수 있다.

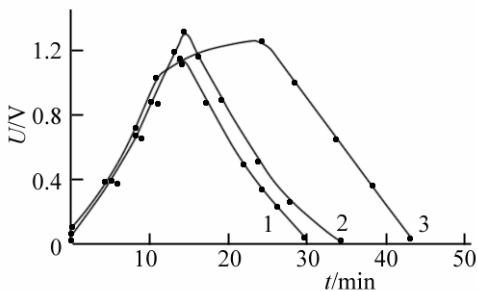


그림 2. EDLC의 충방전곡선

1- $0.01\sim 1.20\text{V}$ 에서 시험용EDLC의 충방전특성,
2- $0.01\sim 1.30\text{V}$ 에서 시험용EDLC의 충방전특성,
3- $0.01\sim 1.20\text{V}$ 에서 비교용EDLC의 충방전특성

충전전압이 1V일 때에는 기포가 생기지 않지만 1.05V에서는 조금, 1.15~1.20V에서는 많은 기포가 생긴다. 이로부터 1V이상의 충전전압에서는 활성탄전극의 충방전효율이 낮고 콘덴사의 동작전압이 안정하지 못하다는것을 알수 있다.

개별적전극들의 비전기용량(F/g)은 충방전곡선으로부터 다음의 식으로 계산할수 있다.

$$C = \frac{2I \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot m} \quad (1)$$

여기서 I 는 충전 또는 방전전류(A), ΔV 는 충전 또는 방전전압구간, Δt 는 측정시간, m 은 집전체를 제외한 개별적전극들의 질량(g)이다.

그림 2로부터 계산된 비전기용량들은 각각 171, 174, 169F/g이다. 즉 곡선 2의 경우 전극의 비전기용량이 제일 크다.

콘덴사에 저축되는 전기에너지는 다음의 식으로 계산할수 있다.

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2)$$

시험용EDLC의 비전기에너지는 충전전압 1.2V에서 123.1J/g, 1.3V에서 147J/g이며 비교용EDLC의 비전기에너지는 84.5J/g으로서 시험용EDLC의 비전기에너지가 비교용EDLC보다 각각 46, 74% 더 크다.

전류밀도에 따르는 EDLC의 방전용량 각이한 전압구간에서 전류밀도에 따르는 시험용EDLC와 비교용EDLC의 방전용량변화는 그림 3과 같다.

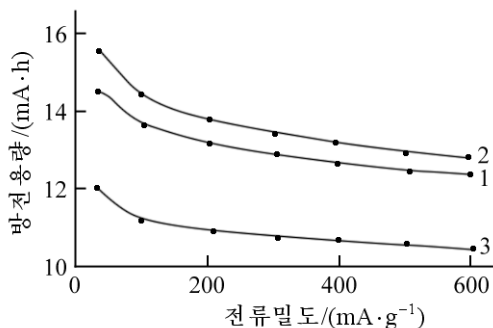


그림 3. 전류밀도에 따르는 EDLC의 방전용량
1-0.01~1.20V에서 시험용EDLC의 충방전특성,
2-0.01~1.30V에서 시험용EDLC의 충방전특성,
3-0.01~1.20V에서 비교용EDLC의 충방전특성

그림 3에서 보는바와 같이 전류밀도에 따르는 시험용EDLC의 방전용량은 비교용EDLC보다 훨씬 크다.

시험용EDLC에서는 0.01~1.30V에서의 방전용량이 0.01~1.20V에서의 방전용량보다 약간 더 크며 방전용량의 변화는 50~150mA/g의 전류밀도구간에서 비교적 크고 150mA/g이상에서는 작다.

따라서 시험용EDLC를 15~20C의 충방전전류로 동작시킬수 있다는것을 알수 있다.

EDLC의 비출력은 그림 3의 실험자료로부터 다음식으로 계산할수 있다.

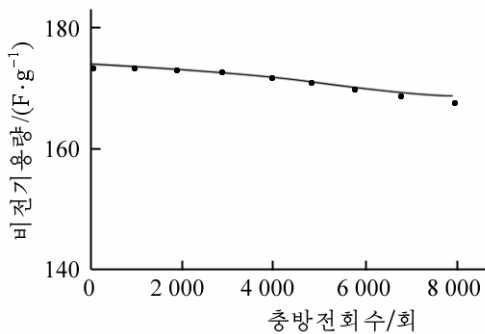
$$P = I \cdot V / G \quad (3)$$

여기서 P 는 비출력(W/kg), I 는 EDLC의 방전전류(A), V 는 방전전압의 중간값(V), G 는 EDLC의 환산질량(kg)이다. 계산된 EDLC의 비출력은 1 000~1 200W/kg이다.

충방전회수에 따르는 EDLC의 비용량특성 0.01~1.30V에서 50mA/g의 정전류로 충방전시킬 때 충방전회수에 따르는 시험용EDLC의 비전기용량변화는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 충방전을 7 600회 반복하였을 때 비전기용량이 174F/g으로부터 167F/g까지 감소하였다.

콘덴사는 충방전과정에 전극물질의 화학적변화가 없으므로 충방전회수에는 관계가 없으며 비전기용량의 약간한 감소(4%)는 전극제작조건에 관계된다고 볼수 있다. 그러나 콘덴사의 수명을 초기용량값의 70%[11]로 보면 시험용EDLC의 충방전회수는 10 000회이상이다.



맺는 말

양극과 음극에 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 과 수소저장합금을 첨가하면 EDLC의 동작전압은 높아지며 활성탄EDLC보다 비에네르기가 46~74% 더 커진다.

시험용EDLC는 높은 비출력, 긴 사용수명, 높은 충방전효를 등 우월한 특성들을 가지며 동작안정성이 좋다.

그림 4. 충방전회수에 따르는 비전기용량변화

참고 문헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 58, 1, 114, 주체101(2012).
- [2] 김일성종합대학학보(자연과학), 43, 10, 74, 주체86(1997).
- [3] 전민웅 등; 화학과 화학공학, 2, 63, 주체99(2010).
- [4] 전민웅 등; 전지제조와 성능측정기술, 중앙과학기술통보사, 133~176, 주체101(2012).
- [5] U. M. Patil et al.; J. Power Sources, 188, 1, 338, 2009.
- [6] Jichun Huang et al.; J. Power Sources, 232, 370, 2013.
- [7] Chichang Hu et al.; J. Power Sources, 221, 128, 2013.
- [8] Xianjun Zhu et al.; J. Power Sources, 206, 454, 2012.
- [9] 刘春娜 等; 电源技术, 34, 9, 979, 2010.
- [10] 陈艾 等; 电化学超级电容器, 化学工业出版社, 9~28, 2013.
- [11] 桑田和彦; トランジスタ技术, 38, 4, 256, 2001.

주체105(2016)년 11월 5일 원고접수

Improvement of Voltage and Specific Energy Characteristics of Electric Double Layer Capacitor

Jon Min Ung, Ri Mi Hyon

Adding $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and hydrogen absorbing alloy to positive and negative electrode material of the test EDLC respectively, the practical operation voltage of EDLC increases and specific energy gets larger by 46~74% than activated carbon EDLC.

The EDLC has the excellent characteristics such as the high specific power, long service life, the high charge and discharge efficiency, operation stability, and so on.

Key words: EDLC, charge-discharge efficiency, specific energy