

PVA-LiBF₄ 콤포지트 고체 전해질을 사용한 전기 이중층 커패시터의 특성

Characteristics of Electric Double Layer Capacitor using Polyvinylalcohol-Lithium Salts Solid Electrolyte

이운용*, 이광우*, 신달우*, 박홍우*, 임기조*
(Un-Yong Lee · Kwoung-Woo Lee · Dal-Woo Shin · Heung-Woo Park · Kee-Joe Lim)

Abstract

The composite of polyvinylalcohol(PVA) and lithium salts(LiBF₄) is prepared for a solid-state electrolyte of electric double layer capacitor. The composite shows a good ionic conductivity. The solid-state electric double layer capacitor is made of PVA-LiBF₄ composite, activated carbon and etc.. As evaluation of characteristics of capacitor, capacitance change which measured by charge-discharge test with 2.2V~0V at 80°C for 800 hours, was about 10%. The gravimetric and volumetric capacitance were 10.0 F/g~30.0 F/g and 16.0F/cm³~F/cm³, respectively.

1. 서론

현재 대용량급 커패시터로는 필름 적층 커패시터, 알루미늄 전해 커패시터, 탄탈 전해 커패시터 및 세라믹 적층 커패시터 등이 널리 쓰이고 있으나 이들보다 대용량급으로 전기 이중층 커패시터가 주목받고 있다[1].

1980년 중반부터 미, 일 등에서 실용화되기 시작한 전기 이중층 커패시터는 동일한 CV(정전용량×정격전압)치의 알루미늄 전해 커패시터에 비하여 체적이 약 1/10 이하의 초소형이며, 현재 천 [F] 정도의 초 대용량 급까지 개발되고 있는 단계로서 커패시터의 역할외에 기존의 2차 전지를 대신할 수 있는 역할까지 겸하는 커패시터와 전지의 중간 디바이스라 할 수 있다. 일반적으로 서로 다른 2相(예를들면 고체상의 전극과 용액)이 서로 접촉되어 있는 계면에는 양, 음의 전하가 극히 짧은 거리만큼 서로 떨어져서 마주보고 배열, 분포되는 전기 이중층이 형성될 수 있다. 계면의 전하분포 구조에 대한 이론으로는 Helmholtz의 분자용량설, Gouy-Chapman의 확산 이중층 이론, 이온 흡착을 고려한 Stern의 이론 등에 의해 제안되었다[2, 3].

전기 이중층 커패시터(EDLC)는 전기 이중층에 전계를 가하여 전하를 축적시킴으로써 대용량화를 꾀

* 충북대학교 전기공학과

한 소자로서 크게 유극성과 무극성으로 나눌수 있는데, 유극성의 경우는 분극성 전극, 비분극성 전극, 전해액 및 분리막으로 구성된다. 이것들은 습식의 경우이나 전해액 및 분리막 대신에 고체 전해질을 사용한 완전 고체식도 있다.

전기 이중층 커패시터는 일반적으로 큰 표면적을 가진 분극성 전극의 한 쌍과 전해질, 다공성 세퍼레이터(separator), 집전극 등으로 이루어져 있다[4]. 이 커패시터를 더욱 향상시키기 위해서는 높은 에너지 밀도, 낮은 등가 직렬저항(ESR), 높은 내전압 등이 요구된다[5, 6]

본 연구에서는 에너지 밀도와 내전압을 높이기 위해, 기존 제품의 제조방법과는 다른 방법으로 커패시터를 제조하였다. PVA를 증탕 한후 LiBF₄를 녹여서 필름 형태의 고체 전해질을 제조하고, 활성탄과 PVA-LiBF₄를 혼합시켜 전극을 제조하였다. 이와같이 제조된 전극은 활성탄 주위에 고체 전해질이 균등 분포되어 에너지 밀도가 높아질 뿐만 아니라 내전압도 향상되리라 생각된다. 따라서 본 연구에서는 PVA-LiBF₄의 혼합비가 다른 고체 전해질이 전기 이중층 커패시터의 특성에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험

2.1 활성탄의 제조

코코넛 셸을 알루미늄 보트에 장착하여 관상 전기로에서 질소분위기를 유지하면서 1000℃에서 2시간 동안 탄화처리를 하였다. 탄화처리후 활성화는 탄화시 사용한 전기로에서 900℃까지 200℃/h로 승온하여 5시간 동안 질소를 물속으로 주입하여 거품을 발생시켜서 전기로 내에 주입하는 수증기 활성화법을 이용하였다. BET법으로 표면적을 측정한 결과, 1800[m²/g]의 활성탄을 얻을 수 있었다.

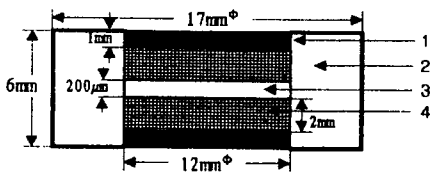
2.2 전해질의 제조

PVA(분자량: 22,000)를 100℃에서 중탕하여 PVA 1g당 LiBF₄ 1.5g을 녹인후, 상온까지 서냉시켜 두께 200μm 필름형태의 고체 전해질을 제조하였다.

2.3 전극의 제조

DMSO(Dimethylsulfoxide) 30ml에 PVA 1g을 녹인 것과 DMSO 30ml에 LiBF₄ 1.5g, 1.6g, 1.7g, 1.8g을 각각 녹인 것을 1:1의 부피비로 혼합한 후, 이것을 활성탄과 혼합해서 상온에서 48시간 건조하여 DMSO를 제거해서 4종류의 전극을 제조하였다. 즉 활성탄 분말 주위에 PVA-LiBF₄ 고체상의 전해질을 형성케 했다.

2.4 전기 이중층 커패시터(EDLC)의 제작



1. collecting electrode
2. synthetic rubber
3. solid electrolyte
4. activated carbon

Fig. 1 Structure of the electric double layer capacitor used solid electrolyte

그림 1에 EDLC의 구조를 나타내었다. 집전극으로서 알루미늄 시트를 사용했으며 활성탄 전극사이에 고체 전해질을 끼우고, 두께 2.5mm의 합성고무를 이용하여 봉했다. 활성탄 분말과 고체 전해질과의 접촉

저항을 최소화하기 위해 40~45[kg/cm²]의 압력을 가하여 단위 셀을 제작하였다.

2.5 충방전 시험을 통한 정전용량 측정

고체 전해질과 혼합된 4종류의 활성탄 분말시료를 직경 12mm, 두께 2.0mm(단극의 두께)로 충전했다. 단위 셀 용량을 측정하기 위해 셀 전압을 2.2V에서 0V의 범위로 2mA의 정전류로서 두 전극간에서 충방전 시험을 수행하고 방전 곡선의 기울기에 의해 셀 용량을 계산하여 구하였다.

2.6 중량 용량밀도 및 체적 용량밀도

충방전 시험시 방전곡선에 의하여 구한 단위 셀 용량으로부터 식 (1)을 이용하여 양극 및 음극의 용량을 산출하고, 단극제조에 소요된 활성탄의 무게 및 체적을 이용하여 중량 용량밀도 및 체적 용량밀도를 산출하였다.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_a} + \frac{1}{C_c} \quad (1)$$

여기서, C는 셀용량, C_a는 양극용량, C_c는 음극용량이다.

2.7 신뢰성 시험

EDLC는 주로 백업전원용으로 사용되고 있다. 오랜 시간 전압 인가하는 동안 커패시터의 특성은 작게 변화하여야 한다. ESR과 정전용량의 변화는 800시간동안 2.2V, 80℃에서 측정되었다. 또한 수명시험은 10,000사이클 동안 80℃에서 충방전시험을 수행하였다(2.2V~0V).

3. 결과 및 고찰

3.1 충방전 시험을 통한 단위 셀 용량의 측정

그림 2는 4종류의 고체 전해질을 이용한 전기 이중층 커패시터의 충방전 특성을 나타낸 것이다. 전기 이중층 커패시터에 사용된 고체 전해질의 조성 및 물리적 특성을 표 1에 나타내었다. 각각의 고체 전해질을 이용하여 제작한 단위 셀 전압을 2.2V에서 0V의 범위에서 2mA의 정전류로서 충방전 시험을

반복하여 방전 구간에서의 셀전압을 측정한 결과, 시간축에 대해 거의 선형적으로 감소하는 것으로 나타났다. 단위 셀 용량이 가장 큰 경우는 1차 용액 DMSO 30ml+PVA 1g, 2차용액 DMSO 30ml+LiBF₄ 1.7g을 1:1의 부피비로 혼합한 전해질로 만든 커패시터임을 알 수 있었다. LiBF₄의 함유량이 많을수록 용량은 컷지만, 이것도 LiBF₄의 함유량이 1.8g을 넘으면 오히려 용량이 감소하였는데, 이러한 현상은 LiBF₄가 해리될 때 과잉의 해리이온에 의해 특이흡착이 발생하기 때문인 것으로 사료된다. 시료 No.3의 경우가 가장 우수한 백업시간을 보였다.

Table 1. Composition of solid electrolytes and properties of the EDLC

Sample No.	composition of electrolyte		capacitance [F]	
	1st solution DMSO/PVA	2nd solution DMSO/LiBF ₄	Cell	Anode
1	30ml/1g	30ml/1.5g	1.9	3.8
2	30ml/1g	30ml/1.6g	2.3	4.6
3	30ml/1g	30ml/1.7g	2.8	5.6
4	30ml/1g	30ml/1.8g	2.6	5.2

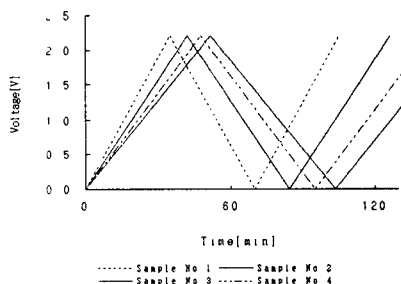


Fig. 2 Characteristics of charge-discharge for unit cell

3.2 체적 용량밀도 및 중량 용량밀도의 특성

그림 3은 전극 체적당의 체적 용량밀도와 전극에 함유된 활성탄 중량당으로 환산한 중량 용량밀도를 2차용액중 LiBF₄의 농도에 따른 변화를 나타내었다. 그림에서 LiBF₄의 농도를 PVA에 대한 LiBF₄의 중량 백분율로서 나타냈다. 커패시터의 에너지 밀도를 결정하는 전극의 체적 용량밀도는 PVA 중량대비 LiBF₄의 중량이 170%를 정점으로 하여 180%에 이르면 오히려 감소한다. 이것은 충전시 분극된 음극과 양극으로 Li⁺ 이온 및 BF₄⁻ 이온이 각각 이동할

수 있는 양이 활성탄 전극에 대해 한정되어 있다고 생각된다. 중량 용량밀도도 체적 용량밀도와 같은 경향을 나타냈다. 중량 용량밀도 및 체적 용량밀도는 농도에 따라 27~30[F/g], 16~19[F/cm³]의 값을 보였다. 1800m²/g의 활성탄을 약 140mg을 사용하여 약 5.6F의 양극 용량이 얻어지므로 단위 면적당 전기 이중층 용량은 약 2.2μF/cm²로 산출된다.

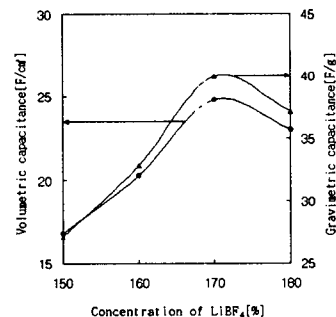


Fig. 3 Relation between volumetric capacitance and gravimetric capacitance as a function of LiBF₄ content at 25°C

3.3 고온 부하시험에 따른 용량 및 등가 직렬저항의 특성

전기 이중층 커패시터는 비상시 백업전원으로 사용되므로, 기기가 동작하는 동안에는 항상 전압이 인가된 상태이다. 전압인가에 따른 성능열화를 검토하기 위해 실험범위 내에서 성능이 가장 우수하다고 판단된 시료 No.3의 커패시터를 80°C 분위기에서 직류 2.2V를 800시간 동안 인가하면서 용량 변화와 ESR의 변화를 관측하여 그림 4에 나타냈다. 용량 변화율은 초기치를 기준으로 -10%까지 변했고, ESR은 초기치 3Ω에서 800시간 이후에는 4.6Ω으로 변했다.

3.4 온도 시험에 따른 등가 직렬저항 및 용량 변화율

그림 5는 시료 No.3의 커패시터를 DC 2.2V를 인가하여 -25°C에서 80°C까지 온도를 변화시키면서 충방전 시험을 실시했을 때, ESR은 -25°C 부근에서는 25°C의 약 3.5배 정도 증가하고(3Ω→11.0Ω), 용량 변화는 -9%~4.2% 정도를 보였다. 고온측에서 용량 및 ESR의 변화율은 저온측에 비해 현저히 작았다.

3.5 수명 시험에 따른 용량변화의 추이

그림 6은 80°C 분위기에서 DC 2.2V를 인가하면서 충방전 사이클 회수에 따른 용량 변화율의 관계를 나타내고 있다. 실험에 이용된 전기 이중층 커패시터는 시료No.3이다. 80°C에 있어서 10,000회의 충방전 사이클 후에 용량 변화는 초기치에 비하여 -10% 정도 용량 저하를 보였다.

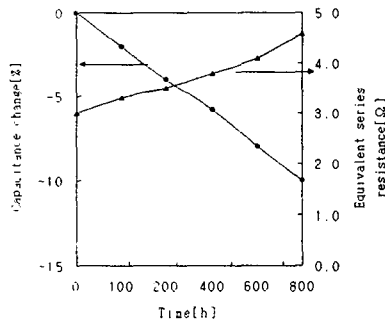


Fig.4 Capacitance change and ESR of EDLC(sample No.3) at 2.2V, 80°C

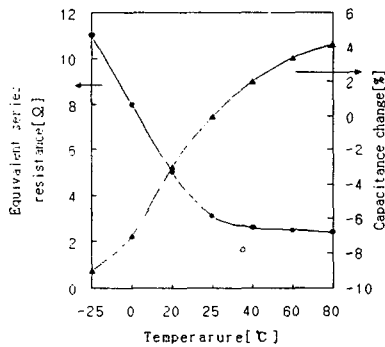


Fig.5 Change of ESR and capacitance of EDLC(sample No.3) as a function of temperature

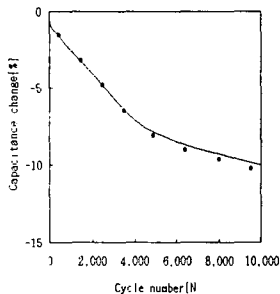


Fig.6 Capacitance change as a function of number of charge-discharge cycle of EDLC(sample No.3)

4. 결 론

PVA-LiBF₄ 콤포지트 고체 전해질을 사용하여 전기 이중층 커패시터를 제작하고 특성을 검토한 결과 PVA 1g당 LiBF₄ 1.7g의 콤포지트 전해질이 가장 높은 용량밀도를 보였고, 등가 직렬저항은 3.0Ω~4.0Ω으로 기존 제품의 5.6Ω에 비해 우수하였으며 체적 용량밀도 및 중량 용량밀도는 각각 16.0F/cm³~19.0F/cm³, 27F/g~30F/g으로 기존제품의 2.5F/cm³~3.5F/cm³, 25.0F/g에 비해 우수한 값을 보였다. 고온 부하시험 시 용량 변화율은 -10%를 보였고, 온도시험시 용량 변화율은 -9%~4.2%를 보였으며 수명시험시 용량 변화율은 -10%로 나타났다.

이상의 PVA-LiBF₄ 고체 전해질을 사용하여 제작한 전기이중층 커패시터의 특성 시험결과 내전압은 기존의 0.7V~1.3V에 비해 2.2V로 상당히 개선되었으며, 체적 용량밀도 및 중량 용량밀도는 각각 16.0F/cm³~19.0F/cm³, 27F/g~30F/g으로 우수한 수준이라고 할 수 있다.

향후 소형, 대용량화를 위해 현재의 정전용량 0.01F~10F급에서 100F~1500F급으로, 내전압은 5.5V에서 10V~100V로, 사용온도는 70°C에서 85°C이상의 고전압화 및 고온 용량화를 이루어야 하며 더 나아가 이차전지를 대체하고 전기, 자동차용이나 power, heater의 열원 등으로의 개발과제를 안고있다.

참고문헌

- [1] K. Sanada and M. Hosokawa, "Electric Double layer Capacitor Super Capacitor", NEC Res.& Develop., Vol. 55, p. 22, 1979.
- [2] I. Tanhashi, A. Yoshida, and A. Nishino, "Activated Carbon Fiber Sheets as Polarizable Electrodes of Electric Double Layer Capacitors", Carbon, Vol. 28, p. 477, 1990.
- [3] T. Saito and J. Tabuchi, "Preparation of Activated Carbons for Electric Double Layer Capacitor", Shingaku Gihou, CPM Vol. 90, p. 1, 1990.
- [4] C. V. Vincent and J. Maccallum, Polymer Electrolyte Review I, Eisevier, London, 1987.
- [5] D. E. Fenton, J. M. Parker, and P. V. Wright, Polymer, 14, p. 589, 1973.
- [6] A. Hooper and J. M North, Solid State Ionics, 9/10, p. 1161, 1983.