

수용성 고분자 젤 전해질을 이용한 전기이중층 커패시터의 개발

Development of EDLC using aqueous polymeric gel electrolyte

오길훈*, 김한주*, 최원경**, 박수길*

(Kil-hun Oh*, Han-Joo Kim*, Weon-Kyung Choi**, Soo-Gil Park*)

Abstract

For the first time, a totally solid state electric double layer capacitor has been fabricated using an alkaline polymer electrolyte and an activated carbon powder as electrode material. The polymer electrolyte serves both as separator as well as electrode binder. The capacitor has a three-layer structure; electrode-electrolyte-electrode. A cyclic voltammetry and constant current discharge have been used for the determination of the electro chemical performance of capacitors.

Key Words : Supercapacitor, Polymer electrolyte.

1. 서 론

정보통신의 발달과 산업의 고도화에 따라 에너지 저장에 대한 사회적 관심이 증가하고 있다. 현재, 에너지 저장장치에 대한 개발이 진지, 커패시터분야에 활발히 진행중이다. 이중에서도, 전극과 전해질 계면에서 형성되는 전기 화학적 이중층에 저장되는 에너지를 가진 커패시터를 '이중층 커패시터(double layer capacitor)', '슈퍼커패시터(supercapacitor)', '울트라커패시터(ultracapacitor)', '파워커패시터(power capacitor)'라고들 말한다. 하지만, 본 논문에서는 이하 슈퍼커패시터(supercapacitor)라고 명하겠다. 이중

EDLC는 1978년 부터 생산이 시작 되었다. EDLC는 많은 전자 장치내의 메모리 BACK-UP용으로 넓게 사용되었다. EDLC는 최근에 있어 높은 용량과 낮은 저항으로 EV시스템에 있어 높은 electric power source로 개발중이다. 배터리 내의 전하의 저장은 가역적인 faradic 전극의 상호작용에 기초한다. 슈퍼커패시터에서는 전극과 전극사이의 면에서 이 작용이 일어난다. 그에 따라 이러한 작용은 활성탄 으로부터 얻어진다. 슈퍼커패시터는 높은 파워 밀도와 오랜 영속성으로 특징 지어지는데 수용성 전해질과 유기전해질 용액은 그들의 제작에 이용된다. 고체 전해질은 상온에서 적용 하기에는 이온 전도도가 낮기 때문에 전도도를 증가시키기 위한 일반 적인 접근 방법은 겔 전해질을 이용하는 것이다.

따라서, 본 연구에서는 수용성 폴리머 겔 전해질을 사용하여 EDLC를 구성하였으며, 제작된 EDLC의 전기화학적 거동을 관찰하고자 하였다.

* : 충북대학교 공업화학과
(충북 청주시 개신동 충북대학교)
Fax : 043-272-8221
E-mail : leeso@just.chungbuk.ac.kr
** : 한국화학연구소

2. 실험

작업전극용 전극활물질 재료로 시약등급인 AC (Activated carbone, Osaka gas.co), PTFE (Polytetrafluoroethylene, Aldrich Co.), KB (Ketien Black) 물질들이 사용되었다. 또한, 전해질로 시약등급인 Potassium hydroxide (KOH, 85% assay, Tokyo Ohka Kogyo), PAA (Polyparacrylic acid, Aldrich Co.) 등이 사용되었으며 집전체로 일본의 Nilako 사의 Nickel mesh (60mesh) 가 사용되었다. 그림 1에 전해질에 사용된 PAA의 구조식을 나타내었다.

전극의 제조방법을 그림 2와 3에 도식화 하였다.

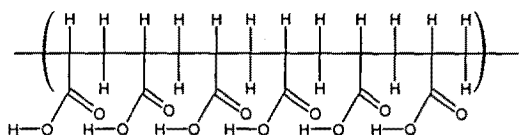


그림 1. Polyacrylic acid의 구조식

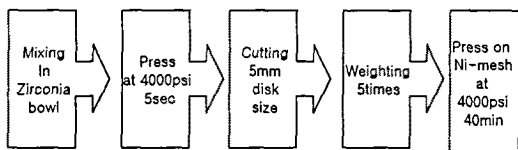


그림 2. 활성탄 전극의 제조방법

작업전극의 제조방법은 다음과 같다. 활성탄과 도전재인 Ketjen black을 지르코니아 불에서 균일하게 혼합한후 결합제인 PTFE를 첨가하여 sheet로 제조한다. 제조된 sheet를 4000psi에서 압착한후 직경 5mm의 펀치를 사용하여 일정한 크기로 절단한 후 집전체인 Ni-mesh에 press로 40분간 상온 압착하여 전극을 제조한다.

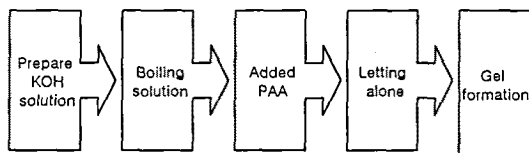


그림 3. 수용성 고분자젤의 제조

전해질은 1M의 KOH 수용액과 1M의 $[K]^+$ 를 함유한

PAA 고분자 젤 전해질을 사용하였다. 이때의 제조방법을 그림 3에 도식화하였다. 1M의 KOH 수용액을 제조하여 끓인후 PAA를 첨가하여 수용성 젤 전해질을 제조한다.

전기화학적 측정용 셀은 다음과 같이 구성하였다. 제조된 활성탄 전극을 작업전극으로 하고, Pt판을 상대전극으로, 포화카로멜 전극을 참조전극으로 사용하여 측정하였다. 전해질로는 KOHgel과 KOH를 사용하였다.

고분자 젤 전해질의 이온전도도 및 임피던스 측정용 셀은 바이폴라 형식의 스텐레스 스틸전극을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 수용성 고분자 젤 전해질의 potential window를 알기 위해 -1.5V부터 1.5V까지 CV측정을 수행하였다(그림 4). 그 결과 본 고분자 전해질이 -1.0V부터 1.0V까지 매우 안정적인 범위를 알수 있었으며, 그 이상의 potential 범위인 -1.6V 이하에서는 전해질의 분해가 관찰되었다.

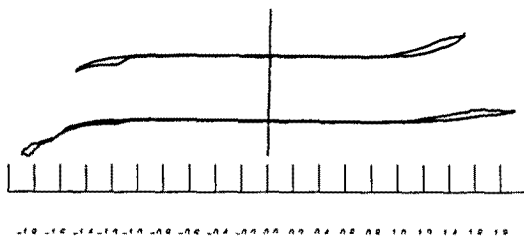


그림 4. PAA 젤 전해질의 potential window

수용성 고분자 젤 전해질의 이온전도도 및 임피던스 측정을 수행하여 그림 5에 나타내었다.

작업 이온인 $[K]^+$ 의 농도에 따른 저항 및 이온전도가 비교되었다. $[K]^+$ 의 농도가 낮으면 전해질의 확산계수가 낮아 전도성이 낮고 농도가 높으며 오히려 $[K]^+$ 이온끼리 부딪혀 저항으로 작용하였음을 알 수

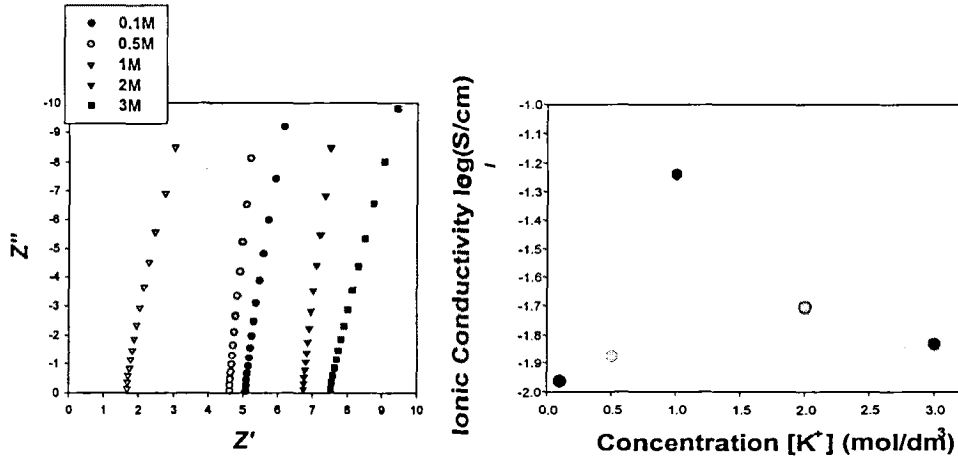


그림 5. PAA 고분자 젤 전해질의 $[K^+]$ 이온 농도에 따른 임피던스 및 이온전도도 특성

있었다.

따라서, 본 연구에서는 수용성 고분자 젤 전해질의 $[K^+]$ 농도를 1M을 기준으로 하여 제조하였다.

그림 6은 수용성 고분자 젤 전해질의 제조된 후 경과된 시간에 따른 전해질의 임피던스 특성 및 이온전도도 특성을 나타낸 것이다. 제조된 직후 측정된 것과 제조된지 이틀이 경과된후의 것과의 차이점은 거의 발견되지 않았다.

하지만, 낮에 측정된 것과 밤에 측정된 것에서는 약간의 차이점이 발견되었다. 이는 실험한 계절이 여름이라는 특성으로 인한 것으로 사려된다.

임피던스 측정시의 조건은 100,000Hz부터 100Hz까지이며, 우수한 계면 특성을 관찰할수 있었다.

활성탄 전극과의 반응성을 관찰하기 위해 정전류방전 측정을 수행하였다. 이때의 전류 밀도는 2.5mA/s이며, 0.0V부터 0.9V까지의 구동 전압범위에서 측정

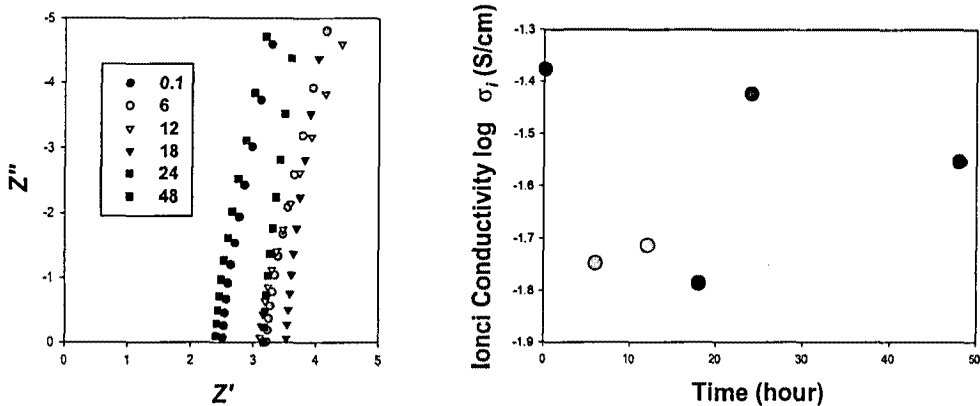
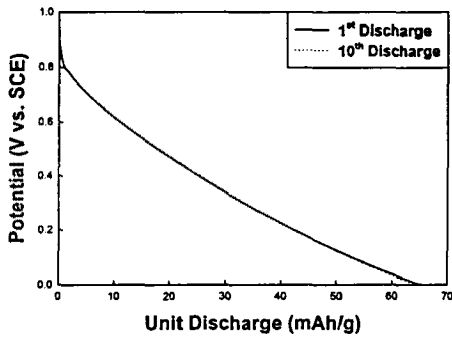
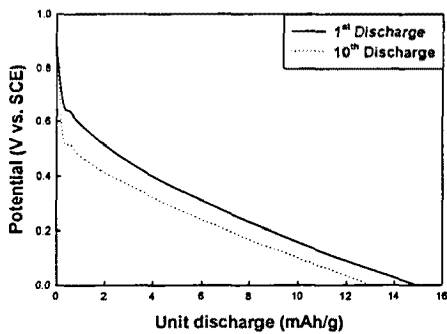


그림 6. PAA 전해질의 방치시간에 따른 임피던스 및 이온전도도 특성

하였다(그림7).



(a) 수용액 전해질



(b) 고분자 전해질

그림 7. 활성탄전극의 정전류 방전 특성

활성탄전극이 수용성 전해질에서는 IR 강하 같은 것이 관찰되지 않았지만, 고분자 겔 전해질에서는 매우 심한 IR 강하가 관찰되었다. 이는 액상에 비해 고상이 가진 단점이므로 이를 개선하기 위한 연구가 절실히 필요한 실정이다.

4. 결론

본 연구에서 사용된 수용성 고분자겔 전해질은 고체 고분자 전해질이 가지는 이온전도도 이상의 값인 10^{-1} S/cm 이상의 이온전도도를 보여 주었다. 또한 전해질의 방치 시간에 따른 이온전도도의 특성에서 본 것처럼 수일간 외부에 노출되었을 때도 수용성 고분자

겔 전해질은 이온전도도에 큰 변화가 없음을 보여주었다. 현재, 활성탄과의 반응성에서는 아직 고분자 전해질이 수용성 전해질에 비해 장점이 없지만, 본 연구는 초기의 경향을 알아보고자 한 것이다. 따라서, 활성탄 전극의 전처리 등과 같은 다른 영향을 줌으로서 전극의 용량을 향상하고자 하는 것이 앞으로의 과제이다.

감사의 글

본 연구는 에너지 관리공단의 2001년도 학술진흥사업 에너지 절약분야의 연구비 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello, *Electrochim. Acta.* 41 1996 21.
- [2] A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfeld, J.P. Ferraris, *Electrochim. Acta.* 39 1994 273.
- [3] Matsushita Electric Industrial, Japanese Patent 132.335, 1980.
- [4] Y. Kibi, T. Saito, M. Kurata, J. Tabuchi, A. Ochi, *J. Power Sources.* 60 1996 219.
- [5] M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1987 1725.
- [6] C. Arbizzani, M. Catellani, M. Mastragostino, C. Mingazzini, *Electrochim. Acta* 40 1995 1876.
- [7] D.J. Guerrero, X. Ren, J.P. Ferraris, *Chem. Mater.* 6 1994 1437.
- [8] T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 1993 1497.
- [9] J.P. Montheard, J.F. Delzant, M. Gazard, *Synthetic Communications.* 143 1984 289.
- [10] K. Tamao, S. Kodama, I. Nakajima, M. Kumada, *Tetrahedron* 38. 1982 3354.
- [11] S. Mashida, S. Miyata, *Synthetic Metals* 31 1989 311.
- [12] M. Shimomura, M. Kaga, N. Nakayama, S. Miyauchi, *Synthetic. Metals* 691995 313.