

고출력용 산업안전 보조전원의 Supercapacitor

- Supercapacitor of Auxiliary Electric Power Source in Industrial Safety for High Output -

허진우*, 강안수*

Abstract

In the electrode fabrication of unit cell, it was ascertained that electrochemical characteristics were greatly increased with 90 wt.% of BP-20, 5 wt.% of Super P and 5 wt.% of mixed binder [P(VdF-co-HFP) : PVP = 7 : 3]. The self-discharge of unit cell showed that diffusion process was controlled by the ion concentration difference of initial electrolyte due to the characteristics of Electric Double Layer Capacitor (EDLC) charged by ion adsorption in the beginning, but this by current leakage through the double-layer at the electrode/electrolyte interface had a minor effect and voltages of curves were remained constant regardless of electrode material.

The electrochemical characteristics of 2.3 V/3,000 F grade EDLC were as follows: 0.35 m of DC-ESR (100 A discharge), 0.14 mof AC-ESR (AC amplitude 100 mV), 2.80 Wh/kg (3.73 Wh/L) of energy density and 4.64 kW/kg (6.19 kW/L) of power density. Power output was compatible with electric vehicle applications, uninterrupted power supply and engine starter, in due consideration of Ragone relations.

1. 서론

현대 물질문명의 발달과 더불어 생활의 고급화, 고도화 추세에 맞추어 생산 및 소비는 증가한다. 따라서 소비재의 생산은 비례적으로 증가되었고 보다 신속하고, 대량 생산체계를 추구하는 사회로 급격히 변화하고 있다. 이에 산업화에 따른 에너지 소비 증가, 화석연료의 사용 증가에 따른 공해문제, 또한 산업재해 발생 증가가 사회적 * 명지대학교 화학공학과 문제로 대두되고 있다. 특히 한계적 에너지 생산과 불규칙적인 에너지 공급 및 수요에 따른 공급중지(순간정전)에 따른 엘리베이터 작동정지, 화학공장 제어기능 마비, 심야 도로 표식 소등에 따른 산업재해에 대한 대책방안에 관심이 높아지고 있다. 또한 최근 전자기술의 발전과 신제품 개발을 통해 가정용, 산업용으로 사용되는 각종 전자기기에 microcomputer의 IC memory보호 등 폭넓게 이용되고 있다. 이러한 전자기기의 전원이 순간적인 정전 또는 차단 시 전압의 일시적인 저하로 인하여 오동작이 발생할 우려가 있다.

* 명지대학교 화학공과

이에 따른 memory 및 정보의 손실로 인한 경제적 손실이 예상된다. 이에 따른 근본적인 대책으로 정전시 비상전원으로써 간이발전 시설을 마련하고 있으나 그 시설의 scale이 방대하고 고가이므로 민간 또는 소규모 산업에서는 그 실효성이 떨어진다. 따라서 일반 가정 및 소규모 공장 등에 사용하는 중·고 전류소비용 보조 전원으로서는 supercapacitor의 응용에 대해 최근 선진각국에서 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2]. 또한 전원의 순간 정전시 작동하는 보조 전원으로서는 back-up 전원이 요구되며 이에 Ni-Cd전지, Ni-MH전지 및 Li전지 등의 2차전지를 이용하고 있다. 따라서 2차전지의 수요가 급증하면서 전지의 전극, 전해질, 격리막 및 집전체 등의 기초소재 및 전기적 성능 개선이 요구되고 있다. 수은전지, 납축전지 및 Ni-Cd전지 등은 전극소재가 환경오염을 유발하는 중금속으로 구성되어 환경 친화적 소재 개발이 요구되며, Ni-MH전지 등은 memory effect로 인한 충·방전 cycle 특성 단축이 문제점으로 지적되고 있다. 또한 Li전지의 과충전 또는 고온상태에서의 폭발 위험성 및 넓은 전기적 성능 편차범위로 낮은 생산수율로 인한 제품가격의 상승 등의 개선이 요구된다. 따라서 이러한 문제해결 방안으로서 현재 고성능 supercapacitor 개발 또는 전지와 supercapacitor를 병합하여 사용하는 hybrid system 개발 등이 활발히 진행되고 있다.

Supercapacitor는 충·방전시 높은 동력밀도를 나타내는 전기에너지 축전장치로서 종래 2차전지와 비교하여 충전속도가 빠르며, 충·방전 사이클이 반영구적이다. 그리고 사용가능한 온도, 전압 범위가 상대적으로 넓고 사용중 유지보수가 필요 없으며 환경친화적이고 폭발위험성이 없는 장점을 가지고 있다[2,3].

최근에는 높은 비표면적을 갖는 활성탄 분말과 전도도가 높고 기계적 특성이 우수한 전도성 개량제 및 결합력이 뛰어난 결합제 등의 우수한 재료의 개발과 새로운 공정으로 높은 비정전용량과 에너지밀도를 갖는 EDLC를 개발하는 연구가 진행되어 왔다. 단일 결합제 (PVdF, PTFE, CMC)로만 전극특성을 개선한다는 것에는 한계성이 있어 서로 다른 종류의 결합제를 2종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 연구가 진행되었다[4,5,6]. 그리고 전기전도도를 향상시키기 위하여 carbon black, carbon fibers, Lonza carbon, acetylene black 및 VGCF등의 전도성개량제를 사용하는 연구가 진행되었다[6,7,8,9]. 따라서 본 연구에서는 비표면적 (1,500 m²/g 이상)을 갖는 활성탄 분말(BP-20, YP-17)과 전도성 개량제 (Super P, VGCF 및 AB)를 일정비율로 혼합한 후, 전극의 충분한 강도와 일정한 sheet상의 형태를 유지하기 위한 결합제로 전극의 유연성을 갖게 하는 P(VdF-co-HFP)와 전극의 기계적 강도를 높이기 위하여 가교결합력이 우수하고 분산제인 polyvinylpyrrolidone (PVP)을 사용하여 전기화학적 특성을 향상시키고자 하였다. 그리고 순간정전시 산업안전용 및 엔진시동용으로 상용화가 가능한 전극소재를 고찰하여 2.3 V/3,000 F급의 대용량 EDLC 제작을 목표로 설정하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험재료 및 실험기기

분말활성탄은 BP-20 (Kuraray Chemical ; 비표면적 1,929 m²/g, 세공부피 0.86 ml/g, 세공경 13.3 Å)과 YP-17 (Kuraray Chemical ; 비표면적 1,566 m²/g, 세공부피 0.76 ml/g, 세공경 10.86 Å)을 사용하였다. 결합제는 P(VdF-co-HFP) (KynarFlex[®] 2801, ELF Atochem)와 PVP

(120K, ISP Tech)를 사용하였으며 분산매는 n-methyl-2-pyrroli- dinone (NMP, Lancaster)를 사용하였다. 전도성개량제는 카본블랙 (Super P, M.M.M. carbon ; 비표면적 $60 \text{ m}^2/\text{g}$, 비저항 $0.21 \Omega \cdot \text{cm}$), VGCF (Showa Denko k.k ; 비표면적 $13 \text{ m}^2/\text{g}$, 비저항 $0.012 \Omega \cdot \text{cm}$), 아세틸렌블랙 (Denka Black, kuraray chemical ; 비표면적 $61 \text{ m}^2/\text{g}$, 비저항 $0.11 \Omega \cdot \text{cm}$)을 사용하였다. 전해액 1.0 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$, 집전체 Al etching foil (KDK, thickness $20 \sim 70 \mu\text{m}$) 및 격리막은 $50 \mu\text{m}$ 두께의 부직포계열 (NKK)을 사용하였다.

단위셀 제조 후 임피던스 측정기 (FRA, Solatron Ins. Lim., solatron 1260A, $10 \mu\text{Hz} \sim 32 \text{ MHz}$)를 이용하여 임피던스 저항을 측정하였다. 또한 충방전 시험기 (Battery Test System, BTCCS, Arbin)를 이용하여 정전압 2.3 V로 10분간 충전한 후 정전류로 1.0 V까지 방전하고 이때의 방전시간을 측정하여 정전용량을 계산하였다. 또한 전기화학측정기 (Potentiostat/Galvanostat, EG&G, 273A)를 이용하여 cyclic voltammogram (CV)을 측정하였다.

2.2. 단위셀의 제조

분산매로 NMP를 사용하였고 P(VdF-co-HFP) 단일결합체 및 무게비율 7 : 3 의 P(VdF-co-HFP)/PVP 혼합결합체를 5 wt.%로 용해하여 준비된 활성탄과 전도성 개량제를 90 : 5 wt.%로 혼합하고 기계적 교반기를 이용하여 400~500 rpm의 속도로 4~5 시간동안 교반하였다. 점도가 3,000~4,000 cP의 슬러리 상태의 혼합물을 Al etching foil 위에 코팅한 후 75.5 cmHg로 감압하여 110 °C에서 1시간 동안 건조하여 전극 내부의 수분을 제거하였다. 20×30 mm 크기의 전극 표면에 전극의 재료적인 차이에 따라 전해액을 0.2 ml 정도 주입한 후 격리막, gasket을 적층하고 양쪽에 아크릴 판을 맞대어 볼트와 너트로 압착시켜 단위셀을 제작하였다.

2.3. 2.3 V/3,000 F급 supercapacitor 제조

단위셀 전극의 최적배합비를 scale-up 하여 2.3 V/3,000 F급 supercapacitor를 제작하는데 Al etching foil(KDK, thickness $20 \mu\text{m}$)과 부직포 계열의 격리막을 사용하였다. 단위셀을 적층하여 Case에 삽입한 후 전해액을 주입하고 glove box내에서 전해액의 함침이 원활히 되도록 감압하였다. 그리고 제작된 EDLC내에 제조상 소량의 수분이 존재하므로 수분을 강제적으로 제거하기 위하여 glove box내에서 AC/DC power supply를 이용하여 2.3 V 정전압으로 24시간 상온에서 인가하여 EDLC내부의 수분을 전기분해하였다.

3. 실험결과 및 토론

3.1. 비정전용량

활성탄과 전도성 개량제 그리고 혼합결합체의 무게비율을 90 : 5 : 5 wt.%의 비율로 전극을 제조하여 단위셀을 제작하여 정전압 2.3 V, 10분간 충전 후 정전류 10 mA로 1.0 V까지 방전하면서 방전시간을 측정하여 정전용량을 계산한 후 양극과 음극의 전극을 합한 무게로 나누어 비

정전용량을 구하였다. Fig. 1은 전도성 개량제를 첨가한 단위셀의 충·방전 특성 결과를 나타낸 것이다. 이때 Super P를 첨가한 BP-20 전극의 방전시간이 1,673초로 특성이 VGCF 및 AB보다 우수하였으며, 전압강하 (IR drop)와 누설전류 (LC)는 각각 0.111 V, 0.0077 A이었다.

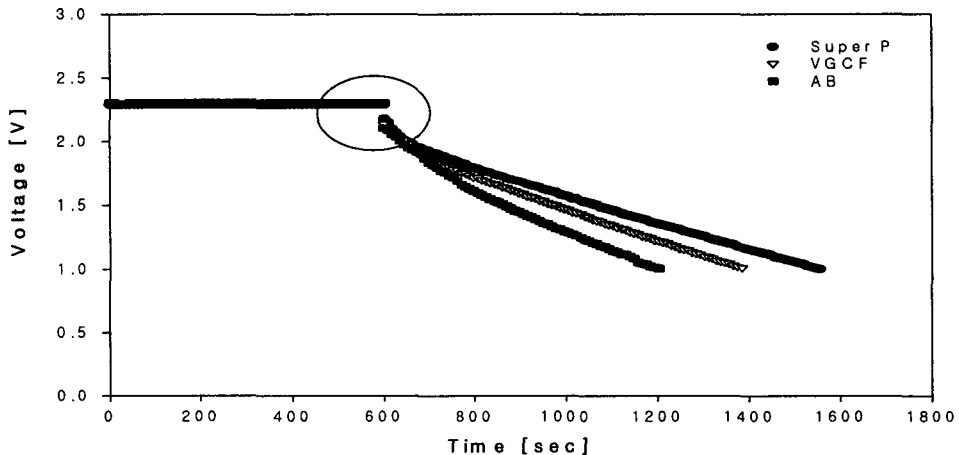


Fig. 1. Charge/discharge curves of EDLCs based on 5 wt.% of various conducting agents, 90 wt.% of BP-20 and 5 wt.% of P(VdF-co-HFP)/PVP mixed binder.

Super P를 첨가한 전극은 비정전용량 36.3 F/g, 에너지밀도 26.7 Wh/kg (5.41 Wh/L) 및 동력밀도 458 W/kg (1,244 W/L)의 전기적 특성을 나타내었다. 에너지밀도와 동력밀도는 단위셀의 전극무게로 나누어 계산하였으며 전도성 개량제를 첨가한 경우 내부저항이 감소하여 에너지밀도와 동력밀도가 증가하였다.

3.2. Cyclic voltammogram

Fig. 2는 활성탄, 혼합결합제 및 전도성 개량제의 무게 비율이 90 : 5 : 5 wt.%일 때 주사속도 5 mV/s에서 측정한 전류밀도를 주사속도로 나누어 전압에 대한 비정전용량 곡선을 나타낸 것이다. 이때 Super P를 첨가한 전극이 용량-전압곡선에서 가장 우수하였고 전도성 개량제를 첨가하지 않은 전극보다는 첨가했을 때 비정전용량이 우수하였으며 작동전압 범위가 2.3 V 이상으로 유기계 EDLC에 적용가능하다는 것을 알 수 있었다. 그리고 에너지밀도, 임피던스의 내부저항 경향을 뒷받침할 수 있었고 충·방전에서 측정한 비정전용량과도 일치하였다. 이 결과는 전극의 비표면적이 크고 전도성 개량제에 의한 전기전도도 증가와 활성탄의 비패러데이 정전용량과 복합적으로 발현되어 비정전용량이 증가하였기 때문이며, 전극과 계면을 통한 전하전이속도가 증가하여 RC 시간상수가 작아져 전류가 정상 상태에 빨리 도달할 수가 있으므로 CV곡선의 수평 (plateau) 부분이 나타난다는 Yoon 등[7]의 결과와 일치하였고 거의 상자 형태로 정전용량이 높게 나타났다.

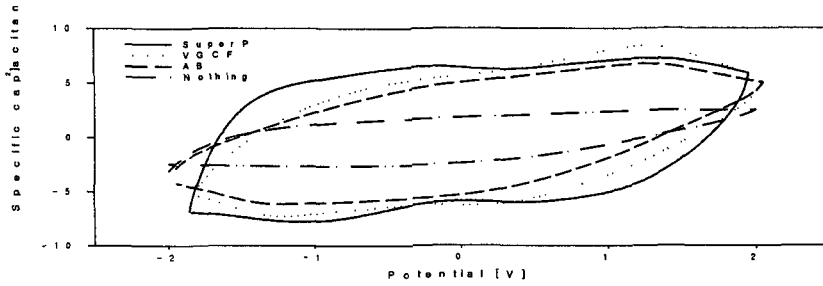


Fig. 2. Cyclic voltammogram of EDLC based on 5 wt.% of various conducting agents, 90 wt.% of BP-20 and 5 wt.% of P(VdF-co-HFP)/PVP mixed binder ; scan rate 5 mV/s.

3.3. 자기방전

Fig. 3은 2.3 V에서 1.0 V까지의 무부하 상태에서 자기방전 결과를 나타낸 것이다. 자기방전 곡선은 크게 기울기가 상이한 두 부분으로 나누어질 수 있으며, 내부전압은 서서히 감소하였다. 이러한 현상은 Ricketts와 Ton-That[8]의 결과와 같이 a에서의 초기 확산에 의한 전압강하와 b에서의 전해액과 전극의 계면에 형성된 전기이중층을 통한 누설전류에 의한 것으로 각각의 전극에 따라 그 특성이 다르게 나타났다. EDLC의 방전은 경우에 따라서 수 초에서 수 일 동안 이루어지며 방전시간은 방전전류에 따라서 반비례한다. 따라서 인위적인 방전이 이루어지지 않은 경우 작동전압을 유지하는 EDLC의 자기방전특성은 중요하다.

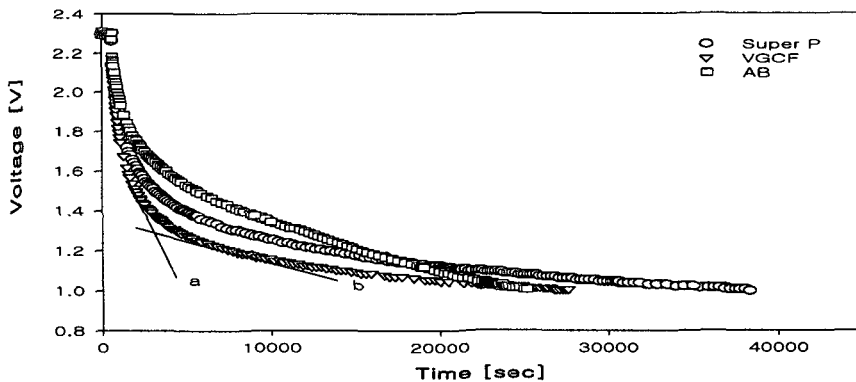


Fig. 3. Self-discharge of EDLCs based on 90 wt.% of BP-20, 5 wt.% of conducting agents and 5 wt.% of P(VdF-co-HFP)/PVP mixed binder.

각각의 전도성 개량제별로 초기 전해액내 이온의 농도차이로 발생하는 확산에 의한 자기방전 결과 Super P를 첨가한 전극에서 방전개시 2,526초 후에 내부전압이 1.56 V로 32.1 %의 자기방

전율을 나타내었다. 그리고 전기이중층을 통한 누설전류에 의한 자기방전은 방전시작 후 10,000~20,000초 사이에서 각각의 자기방전율을 측정한 결과, Super P를 첨가한 전극에서는 초기 1.2551 V에서 1.1262 V로 10.3 %의 자기방전율을 나타내었다. 따라서 이온 흡착에 의해 충전되는 EDLC의 특성상 초기 전해액내 이온 농도의 확산공정에 의하여 지배적이었고, 전기이중층을 통한 누설전류에 의한 자기방전은 전극물질에 상관없이 일정하였다.

3.4. 2.3 V/3,000 F급 supercapacitor의 전기적 특성

Fig. 4는 단위셀의 최적조건에 의해 제작된 2.3 V/3,000 F급 EDLC의 충·방전 특성을 나타낸 것이다. 정전류 50 A 충전, 정전압 2.3 V로 2분간 충전하여 10~300 A의 정전류로 2.3 V에서 0 V까지 방전하였다.

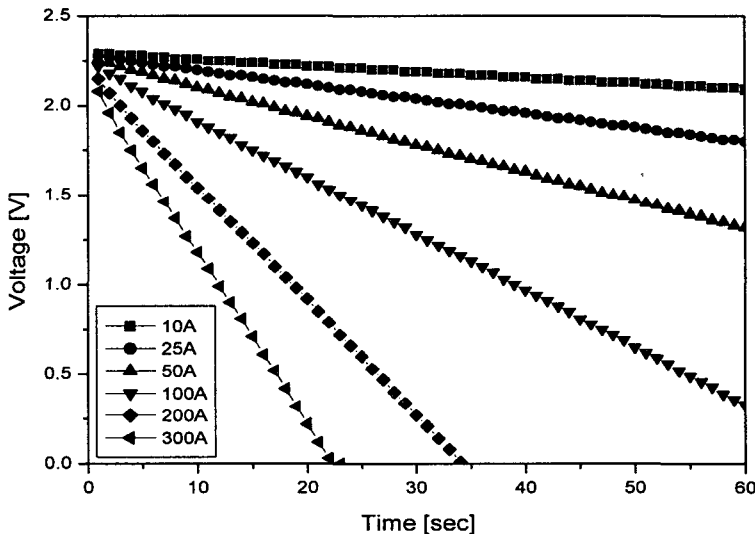


Fig. 4. Discharge curves of 2.3 V/3,000 F grade with different current

100 A, 200 A 및 300 A로 방전할 때 전압강하(IR drop)는 각각 0.038 V, 0.067 V 및 0.095 V이었다. 이때 Ohm의 법칙에 의해 내부저항은 각각 0.380 m Ω , 0.335 m Ω 및 0.316 m Ω 이었으며 방전전류에 따른 내부저항은 거의 일정한 특성을 나타내었다. AC amplitude 100 mV에서 측정된 주파수 1 kHz에서의 AC-ESR은 0.14 m Ω 이었다. 고주파범위에서 전극과 계면에서 전하전이저항이 감소하여 반응속도가 커져 급속한 충·방전이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 정전류 1.5 A로 2.3 V까지 충전한 후 72시간후의 누설전류는 2 mA이었다. Fig. 5는 정전류 1.5 A로 2.3 V까지 충전후 12시간동안 정전압 충전하여 1000시간동안 자기방전 특성을 나타낸 것으로 자기방전율은 11.7 %이었다. 따라서 본 연구에서 제작한 2.3 V/3,000 F급 EDLC는 순간정전시 산업안전용 및 엔진시동용으로 대전류 방전이 가능한 모듈을 제작하는데 최적의 시제품이며 상용화 가능성이 크다고 판단된다.

4. 결론

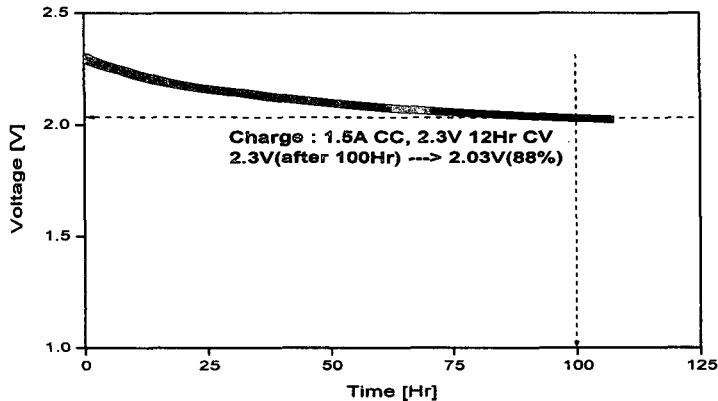


Fig. 5. Self-discharge of 2.3 V/3,000 F grade EDLC after 100 hrs

활성탄분말 (BP-20)에 전도성 개량제 (Super P, VGCF 및 AB)를 혼합하고 결합제로 전극의 유연성을 갖게 하는 P(VdF-co-HFP)와 전극의 기계적 강도를 높이기 위하여 가교 결합력이 우수하고 분산제인 PVP를 사용하여 전극을 제조하였다.

활성탄, 전도성 개량제 (Super P) 및 혼합결합제 [P(VdF-co-HFP) : PVP = 7 : 3]의 비율을 90 : 5 : 5 wt.%로 단위셀 전극을 제조했을 때 전기화학적 특성이 가장 우수하였으며, 전도성 개량제를 첨가함으로써 전기전도도 향상과 충전밀도를 높여 내부저항이 감소됨을 확인할 수 있었다. 전도성 개량제가 첨가된 경우 단위셀의 자기방전은 이온흡착에 의하여 충전되는 EDLC의 특성상 초기 전해액 내 이온 농도의 확산공정에 의하여 지배적이었고, 전기이중층을 통한 누설전류에 의한 자기방전은 전극물질에 상관없이 일정하였다.

2.3 V/3,000 F급 EDLC는 순간정전시 산업안전용 및 엔진시동용으로 대전류 방전이 가능한 모듈을 제작하는데 최적의 시작품이며 상용화 가능성이 크다고 판단된다.

5. 참고 문헌

- [1] T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada, K. Kurihara S. Ohkubo and Y. Kimura, Proceedings of the 33rd *International Power Sources Symposium*, 618(1988).
- [2] Nishino, A., "Capacitors ; Operating Principles, Current Market a Technical Trends", *J. Power Sources*, **60**, 137(1996).
- [3] Conway, B. E., "Electrochemical Supercapacitors", Kluwer Academic and Plenum Publishers, New York(1999).
- [4] Bispo-Fonseca, I, Aggar, J., Sarrazin, C., Simon, P. and Fauvarque, J. F., "Possible Improvement in making Carbon Electrode for Organic Supercapacitor", *J. Power Sources*, **79**, 238(1999).

- [5] Bonnefoi, L., Simon, P., Fauvarque, J. F., Sarrazin, C., Sarrau, J. F. and Lailier, P., "Multi Electrode Prismatic Power Prototype Carbon/Carbon Supercapacitor", *J. Power Sources*, **83**, 162(1999).
- [6] Laforgue, A., Simon, P., Fauvargue, J. F., Sarrau, J. F. and Lailier, P., "Hybrid Supercapacitors Based on Activated Carbons and Conducting Polymers", *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1130(2001).
- [7] Yoon, L. S., Hwan, H. T. and Oh, S. M., "Electrical Double Layer Capacitor Performance of a New Mesoporous Carbon", *J. Electrochem. Soc.*, **147**(7), 2507(2000).
- [8] Ricketts, B. W. and Ton-That, C., "Self-Discharge of Carbon-Based Supercapacitors with Organic Electrolytes", *J. Power Sources*, **89**, 64(2000).