

각형 전기이중층 커패시터의 산업 안전성

Industry safety characteristic of Prismatic EDLCs

김 경 민 *, 장 인 영 ☆, 강 안 수 *

Abstract

Electrodes were fabricated based on activated carbon powder BP-20, conducting agent such as Super P, vapor grown carbon fiber (VGCF) and acetylene black (AB), and the mixed binders of flexible poly(vinylidene fluoride hexafluoropropylene) [P(VdF-co-HFP)] and cross linking dispersion agent of polyvinylpyrrolidone (PVP) to increase mechanical strength.

According to impedance measurement of the electrode with the addition of conducting agent, we found that it was possible to charge rapidly by the fast steady-state current convergence due to low equivalent series resistance (AC-ESR), fast charge transfer rate at interface between electrode and electrolyte and low RC time constant. 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.

We found that the 2.3V/230F grade EDLC would be applied to industrial safety usage such as uninterrupted power supply (UPS) because of the constant DC-ESR by IR drop regardless of discharge current.

1. 서 론

전기이중층 커패시터(EDLC)는 충·방전시 높은 동력밀도를 나타내는 전기에너지 축전

† 본 연구는 중소기업청에서 시행한 11차년도 산학연컨소시엄의 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

* 명지대학교 화학공학과

장치로서 종래 2차전지와 비교하여 충전속도가 빠르며, 충·방전 사이클이 반영구적이다. 그리고 사용가능한 온도, 전압 범위가 상대적으로 넓고 사용 중 유지보수가 필요 없으며 환경 친화적이고 폭발위험성이 없는 장점을 가지고 있다[1,2].

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 [3,4,5]. 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(Ppy, 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 순간정지시 산업안전용 및 엔진시동용으로 상용화가 가능한 전극소재를 고찰하여 2.3 V/3,000 F급의 대용량 EDLC 제작을 목표로 설정하였다.

2. 이론적 배경

1884년 Helmholtz에 의해 전기이중층 이론이 제시되었고, 서로 다른 두 전극사이에 두 개의 같은 상 또는 두 개의 상에 존재하는 접촉 계면에서 +, - 전하가 단거리에 접하여 배열된 분포를 전기이중층(Electric Double Layer)이라 하고 이 두 계면 사이에 형성된 서로 다른 전하의 이동 및 분포를 이용하여 에너지의 축적과 소모를 할 수 있는 system을 EDLC라 하며 Fig. 1과 같이 EDLC의 구조는 전극, 전해질, 집전체 및 격리막으로 구성된다.

그림과 같이 전극과 전해질 사이의 고체, 액체의 서로 다른 두 개의 상과 격리막을 사이에 두고 서로 다른 극이 대립하고 있을 때 외부에서 전기에너지의 공급이 없는 상태에서는 내부의 전하분포가 불균일한 bulk 상태가 되어 전극간 전위차는 zero가 된다. 그러나 충전 즉 전기에너지가 공급되면 내부의 전하분포가 균일하게 형성이 되어 전극간 전위차는 2Φ₁ volt의 에너지가 축적된다. 여기에 전기에너지의 공급이 중단되어도 형성된 전기이중층은 소멸하지 않으며, 축적된 전기에너지가 유지된다. 축전된 전기에너지를 산술적으로 나타낸 것이 정전용량(Capacitance)이다.

일반적으로 EDLC의 정전용량은 식(1)과 같이 두 개의 다른 극간의 거리(d)와 반비례하며, 전해질의 유전상수(ε), 전극의 비표면적(A)과 비례한다[10].

$$C \propto (\epsilon \cdot A / d) \dots\dots\dots (1)$$

또한 제작된 EDLC의 정전용량은 식(2)와 같이 전기적으로 측정한다.

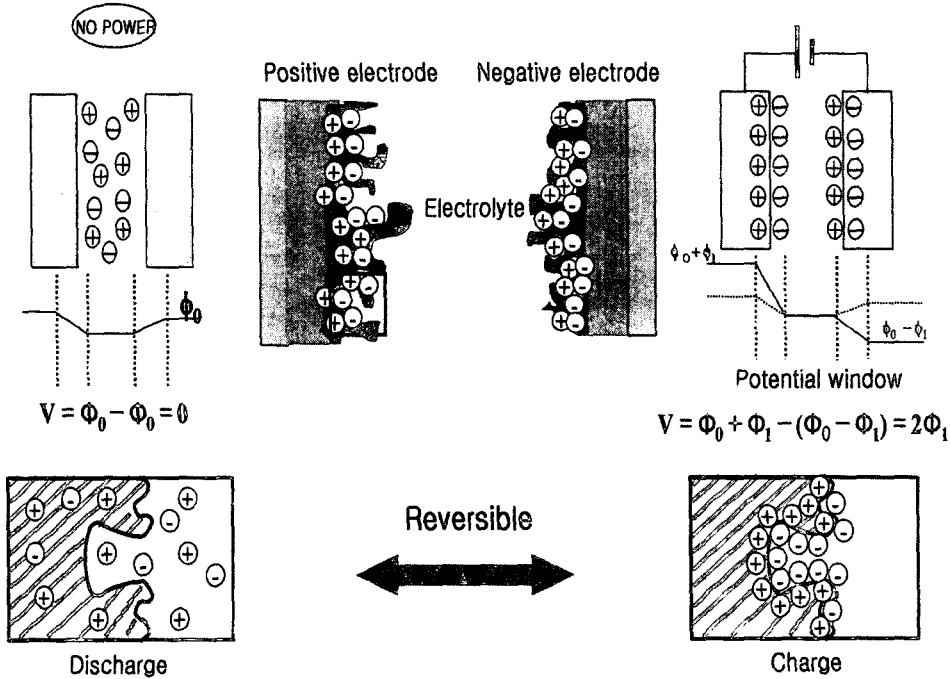


Fig. 1. EDLC의 구조 및 원리

$$C = (\Delta t \cdot I / \Delta V) \dots\dots\dots (2)$$

EDLC에 전기에너지를 공급하여 전압이 V_2 (Volt)전압까지 충전하여 I (A)정전류로 V_1 (Volt)전압까지 방전을 진행한다. 이때 방전시간 Δt (sec)를 측정하여 식(2)를 이용하여 정전용량을 계산한다.

따라서 두 전극 사이의 간격이 작을수록, 전해질의 유전상수 및 전극의 비표면적이 클수록 EDLC의 정전용량은 증가한다. 또한 유기계 전해질은 분해전압이 3 V 정도이며, 분해전압이 1.23 V인 수용액계 전해질의 경우보다 EDLC의 체적이 2~3배 작은 특성이 있다[11,12,13].

3. 실험 방법

3.1. 전극재료 및 기기

분말활성탄은 페놀수지를 탄화하여 제조된 상업용 활성탄 BP-20 (Kuraray chem., 비

표면적 1,929 m²/g)과 YP-17 (Kuraray Chem., 비표면적 1,566 m²/g)을 사용하였고 결합제는 전극의 충분한 강도와 유연성을 가지면서 전극 형상화를 위해서 현재 산업적으로 상용화되고 있는 P(VdF-co-HFP) (ELF Atochem)와 PVP (ISP Tech.)를 혼합하여 사용하였다. 이때 분산매는 각각 n-methyl- 2-pyrrolidinone (NMP, Lancaster)를 사용하였다. 그러나 절연성 결합제를 사용하기 때문에 전극자체 저항이 증가하는 것을 억제하기 위해서 첨가된 전도성 개량제는 종래 상업용 피롤 (pyrrole, Aldrich)단량체를 사용하여 합성된 폴리피롤 (Ppy, 비저항 0.20 Ω · cm)[10], 카본블랙 (Super P, M.M.M. carbon ; 비표면적 60 m²/g, 비저항 0.21 Ω · cm), VGCF (Showa Denko k.k ; 비표면적 13 m²/g, 비저항 0.012 Ω · cm), 아세틸렌블랙 (Denka Black, kuraray chemical ; 비표면적 61 m²/g, 비저항 0.11 Ω · cm)을 사용하였다. 전해액 1.0 M Et₄NBF₄/GBL, 집전체 Al etching foil (JCC, thickness 20 μm)을 사용하였다. 그러나 20 μm의 집전체는 터미널 역할을 하기에는 너무 얇고 기계적 강도가 약하기 때문에 이를 보완하기 위하여 aluminium foil (2AL10-5/1 HX, thickness 100 μm, USA)을 사용하였다.

단위셀 제조 후 임피던스 측정기 (FRA, Solatron Ins. Lim., solatron 1260A)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 Potentiostat/Galvanostat (EG&G, 273A)를 이용하여 cyclic voltammogram (CV)을 측정하였다.

3.2. 단위셀 제조

입자 분포가 불균일한 분말 상태의 전도성 개량제와 활성탄을 각각 ball mill로 12시간 동안 분쇄한 후 80 °C의 온도에서 24시간동안 진공 건조기에서 건조하여 분말내 수분을 완전 제거하였다. 질량비 7 : 3 의 P(VdF-co-HFP)/PVP 혼합결합제를 5 wt.%로 용해하여 준비된 활성탄과 전도성 개량제를 90 : 5 wt.%로 혼합하고 400~500 rpm의 속도로 4~5 시간동안 교반하였다. 점도가 3,000~4,000 cP의 슬러지 상태의 혼합물을 Al etching foil 위에 코팅한 후 75.5 cmHg 압력, 120 °C에서 1시간 동안 건조하여 전극 내부의 수분을 제거하였다. 건조된 전극을 0.2~0.3 mm 두께로 roll press한 후 20×30 mm 크기로 재단하여 사용하였고, 전극의 제조공정을 Fig. 2에 나타내었다. 전극 표면에 전극의 재료에 따라 전해액을 0.07 mL 정도 주입한 후 격리막, gasket을 적층하고 양쪽에 아크릴 판을 맞대어 볼트와 너트로 압착시켜 단위셀을 제작하였다.

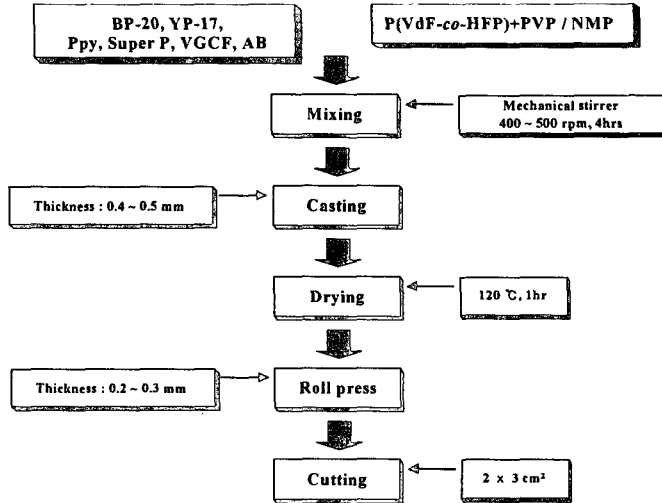


Fig. 2. 전극 제조 공정

3.3. 2.3V/3,000F급 EDLC 제작

단위셀의 최적조건을 기초로 즉, 활성탄 BP-20, 혼합결합제 및 전도성 개량제 Super P를 90 : 5 : 5 wt.%의 무게 비율로 고정하여 2.3V/3,000F 급 EDLC를 제작하였다. Alumina-polyethylene (Al-PE) bag에 전극을 넣고 전해액을 주입하여 단위셀을 제작하고 7개의 단위셀을 적층하여 알루미늄 케이스를 이용하여 EDLC를 제작하였다. 그러나 제작된 EDLC내에 제조상 소량의 수분이 존재하므로 수분을 강제적으로 제거해 주기 위하여 질소분위기의 glove box 내에서 AC/DC power supply를 이용하여 EDLC에 2.3 V, 2 A의 전압전류를 24시간 상온에서 인가하여 수분을 전기분해 하였다. 전기분해된 수분을 수소·산소의 기체 상태로 존재하므로 케이스를 일시적으로 개방하여 기체상태로 존재하는 EDLC 내부의 수분을 질소로 purging하며 외부로 배출하여 줌으로써 수분에 의한 전기적 특성이 저하되는 것을 방지하였다.

4. 실험 결과

4.1. 단위셀의 전기화학적 특성

단위셀을 battery test system을 이용하여 정전압 2.3 V, 10분간 충전 후 정전류 10 mA로 1.0 V까지 방전하면서 방전시간을 측정하여 정전용량을 계산한 후 +, - 전극을 합한 무게로 나누어 비정전용량을 구하였다. 단일 및 혼합결합제를 5 wt.% 사용했을

때 YP-17, BP-20 전극의 충·방전 특성을 비교하여 나타낸 것이며 혼합결합제와 BP-20 전극을 사용했을 때가 내부저항이 낮고 충·방전 특성이 우수하였다.

Fig. 3은 전도성 개량제를 5 wt.% 첨가한 단위셀의 충·방전 특성 결과를 나타낸 것이다. 이때 Ppy를 첨가한 BP-20 전극의 방전시간이 1,673초이고 전압강하와 누설전류(LC)는 각각 0.097 V, 0.0061 A이었다. YP-17, BP-20 전극의 전기에너지, 비정전용량, 에너지밀도 및 동력밀도 등의 전기화학적 특성을 Table 1에 나타내었다.

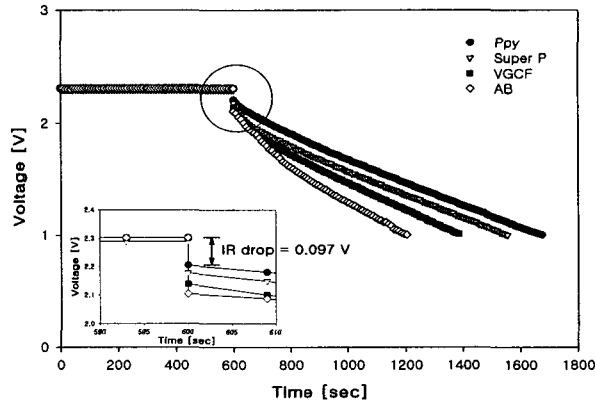


Fig. 3. 전도성 개량제를 이용한 단위셀의 충·방전 곡선

이때 BP-20 전극에 Ppy를 첨가한 경우 비정전용량 37.6 F/g, 에너지밀도 2.92 Wh/kg(6.05 Wh/L) 및 최대동력밀도 754 W/kg(1,562 W/L)이었다. 현재까지 보고된 연구 사례에서 EDLC의 에너지밀도는 2~7 Wh/kg으로 본 연구에서 비슷한 수준의 에너지밀도를 달성하였으며, Conway[1]의 Fig. 15.15의 Ragone 그래프에서 제작된 단위셀의 에너지밀도와 동력밀도가 대각선상에 위치하는 것으로 보아서 상용 전기자동차에도 충분히 적용할 수 있음을 알 수 있었다.

Table 1. 단위셀의 충·방전 특성

Parameter		Ppy	Super P	VGCF	AB
ESR [W]	DC [10 mA]	9.7	11.1	14.3	16.7
	AC [1 kHz]	0.98	1.23	1.45	1.38
Sp. Capacitance[F/g]		37.6	36.3	29.4	22.2
Sp. Capacitance [F/cm ³]		11.3	10.9	9.20	1.56
Energy [J]		25.9	24.9	21.0	15.9
Energy density	Gravimetric [Wh/kg]	2.92	2.61	2.10	1.56
	Volumetric [Wh/L]	6.05	5.41	4.37	3.25
Power density	Gravimetric [W/kg]	754	600	507	532
	Volumetric [W/L]	1,562	1,244	1,056	1,109

4.2. 2.3V/3,000F 급 EDLC의 전기화학적 특성

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

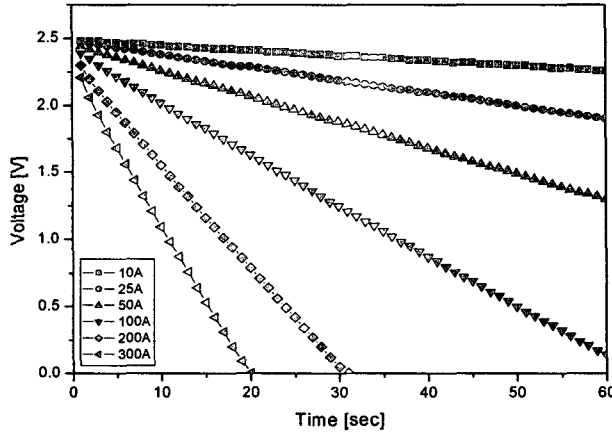


Fig. 4. 2.3V/3,000F EDLC의 방전 곡선

Table 2. 2.3V/3,000F급 EDLC의 충·방전 특성

Nominal Capacitance Range		[F]	3,100
Capacitance Tolerance		[%]	± 20
Rated Voltage		[V]	2.3
Surge Voltage		[V]	2.7
Operating Temperature Range		[°C]	-25 ~ 70
Internal Resistance(ESR)	DC (100A)	[mΩ]	0.35
	AC(1kHz)	[mΩ]	0.14
Energy($1/2 \times CV^2$)		[J]	8199.5(2.28Wh)
Power($V^2/4R$)		[KW]	3.78
Dimensions		[mm]	150×97×42
Volume		[mL]	611
Weight		[g]	814
Specific Energy Density		[Wh/kg]	2.80
		[Wh/L]	3.73
Specific Power Density		[KW/kg]	4.64
		[KW/L]	6.19
Max. Leakage Current (after 72 h @2.3V)		[mA]	2

Fig. 5는 working voltage 2.3 V에서 각각 100~300 A로 방전시 전압강하(IR drop)특성을 나타낸 것으로 100 A, 200 A 및 300 A로 방전할 때 각각 0.038 V, 0.067 V 및 0.095 V이었다. 이때 Ohm의 법칙에 의해 내부저항은 각각 0.380 mΩ, 0.335 mΩ 및

0.316 mΩ이었고 방전전류에 따른 내부저항은 거의 일정한 특성을 나타내었다.

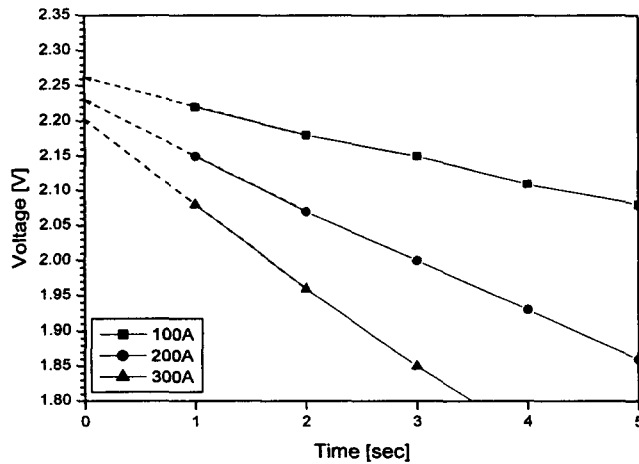


Fig. 5. 2.3V/3,000F EDLC의 IR-drop

Fig. 6은 AC amplitude 100 mV에서 측정된 등가직렬저항을 Nyquist plot한 결과를 나타낸 것이며 주파수 1 kHz에서의 AC-ESR은 0.14 mΩ이었다. 고주파범위에서 전극과 계면에서 전하전이저항이 감소하여 반응속도가 커져 급속한 충·방전이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

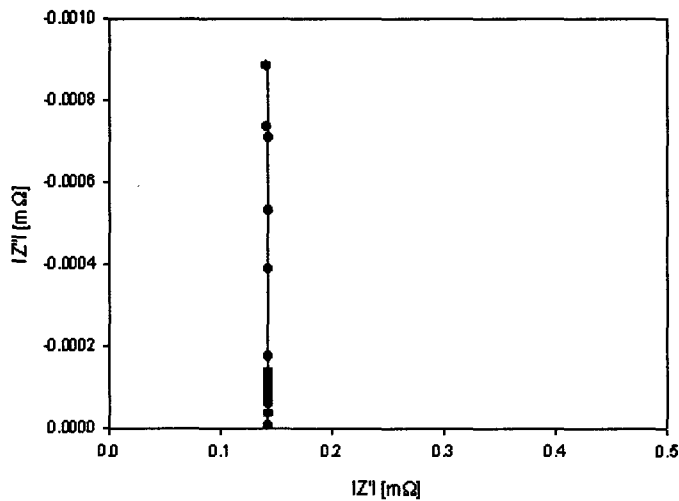


Fig. 6. 2.3V/3,000F EDLC의 Nyquist plot

Fig. 7은 정전류 1.5 A로 2.3 V까지 충전한 후 72시간후의 누설전류를 측정된 결과를 나타낸 것으로 누설전류는 2 mA이었다. Fig. 8은 정전류 1.5 A로 2.3 V까지 충전 후 12시간동안 정전압 충전하여 100시간동안 자기방전 특성을 나타낸 것으로 자기방전

율은 11.7 %이었다. 따라서 본 연구에서 제작한 2.3 V/3,000 F급 EDLC는 순간정전 시 산업안전용 및 엔진시동용으로 대전류 방전이 가능한 모듈을 제작하는데 최적의 시작품이며 상용화 가능성이 크다고 판단된다.

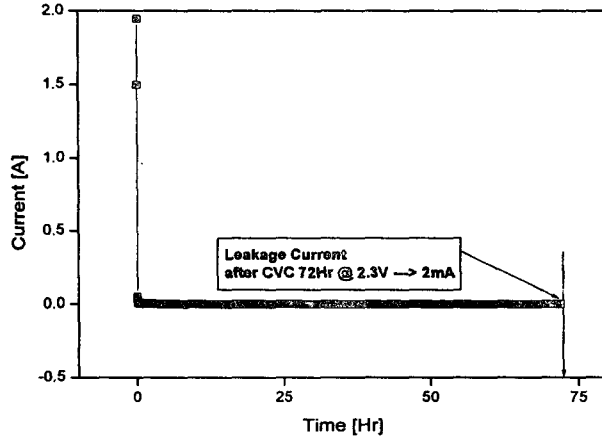


Fig. 7. 2.3V/3,000F EDLC의 누설전류

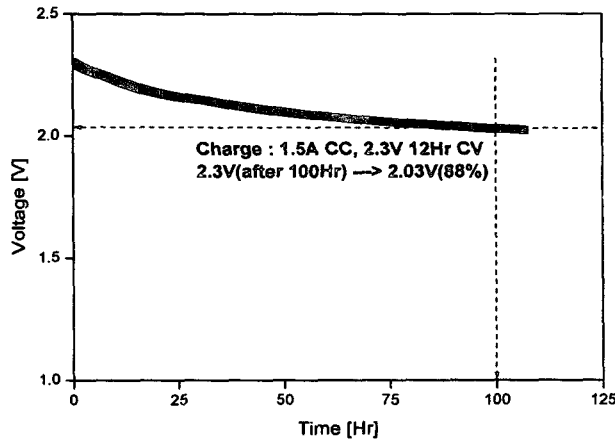


Fig. 8. 2.3V/3,000F EDLC의 self-discharge

5. 결 론

1. 자동차 시동용 모듈의 EDLC 단일 셀의 case 사이즈 15×9.7×4.2 cm³ (체적 = 611.1 cm³), 내부 사이즈(전극+집전체+ 전해지)는 12.5×8.5×3.2 cm³ (340 cm³) 으로 내부저항

(DC-ESR) 0.35 mΩ, 임피던스 저항(AC-ESR) 0.14 mΩ, 정전용량 3,100 F, 누설전류 2 mA, 에너지밀도 2.80 Wh/kg, 동력밀도 4.64 kW/kg을 나타내는 시작품을 제작하였다.

2. EDLC의 설계 시 전극, 전해질, 단자 및 외장 등의 조립공정을 고려하여 내부저항을 1 mΩ 이하가 되도록 제작하였으며 대전류 (300A 이상)에서 방전이 가능하였다. 순간 정전시 산업안전용 및 엔진시동용으로 대전류 방전이 가능한 모듈용 최적의 시작품이며 상용화 가능성이 크다고 판단된다. 특히 외부단자의 모양을 평평하게 변형하여 내부단자를 저항용접에 의하여 단자를 한꺼번에 접합시킴으로써 셀의 저항을 감소시켰다.
3. 본 연구의 시작품 제작은 모두 수작업에 의해 이루어졌지만, 경량의 Case 금형 제작, 단자의 저항용접, 전극 적층기에 의해 시작품을 제작한다면 현재 결과보다 훨씬 우수한 결과를 기대할 수 있으며 이런 설비가 도입된다면 완전 자동화가 가능할 것이라고 판단된다.

6. 참 고 문 헌

1. B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer Academic and Plenum Publishers, New York, 1999 Ch. .
2. A. Nishino and K. Naoi, *Technologies & Materials for Supercapacitor*, CMC, Tokyo, 1998 Ch. .
3. I. Bispo-Fonseca, J. Aggar, C. Sarrazin, P. Simon and J. F. Fauvarque, *J. Power Sources*, **79**, 238(1999).
4. L. Bonnefoi, P. Simon, J. F. Fauvarque, C. Sarrazin, J. F. Sarrau and P. Lailier, *J. Power Sources*, **83**, 162(1999).
5. A. Laforgue, P. Simon, J. F. Fauvarque, J. F. Sarrau and P. Lailier, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1130(2001).
6. L. Bonnefoi, P. Simon, J. F. Fauvarque, C. Sarrazin, J. F. Sarrau and A. Dugast, *J. Power Sources*, **80**, 149(1999).
7. H. B. Gu, J. U. Kim, H. W. Sang and G. C. Park, *Electrochim. Acta*, **45**, 1533 (2000).
8. T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada and K. Kurihara, *J. Power Sources*, **60**, 239(1996).

9. M. Endo, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba and K. Ishii, *Carbon Science*, **1**, 117(2001).
10. T. Momma, X. Lia, T. Osaka, Y. Ushio and Y. Sawada, *J. Power Sources*, **60**, 249(1996).
11. G. Eggert and J. Heitbaum, *Electrochim Acta*, **31**, 1443(1986).
12. R. T. Atanasoski, H. H. Law, R. C. McIntosh and C. W. Tobias, *Electrochim Acta*, **32**, 877(1987).
13. F. Ossola, G. Pistoia, R. Seeber and P. Ugo, *Electrochim Acta*, **33**, 47(1988).