

Supercapacitor용 이온성 액체 전해질의 전기화학적 특성

김상길 · 황갑진[†] · 김재철[†] · 유철휘^{†*}

비츠로셀, [†]호서대학교 일반대학원 그린에너지공학과

(2011년 11월 3일 접수 : 2011년 11월 14일 채택)

Electrochemical Characteristics of Supercapacitor Using Ionic Liquid Electrolyte

Sang-Gil Kim, Gab-Jin Hwang[†], Jae-Chul Kim[†], and Cheol-Hwi Ryu^{†*}

Vitzrocell, Yesan, Chungnam 340-860, Korea

[†]Graduate School of Green Energy Engineering, Hoseo University, Asan, Chungnam 336-795, Korea

(Received November 3, 2011 : Accepted November 14, 2011)

초 록

수퍼커패시터는 다양한 응용범위를 갖는 유망한 에너지 저장장치로서 활발히 연구되고 있으며, 에너지 밀도 향상을 위하여 이온성 액체의 적용이 필요하다. 본 연구에서는 4급화 반응과 음이온 교환반응을 거쳐 4급 imidazolium 염을 생성하는 반응으로 두 종류의 EMI-BF₄를 합성하였다. ¹H-NMR을 통하여 EMI-BF₄의 합성을 확인하였고 TGA를 통하여 열적안정성을 확인하였으며, 이때 합성된 이온성 액체를 열처리한 경우 열적 안정성이 향상되었다. LSV를 통하여 본 연구에서 합성한 EMI-BF₄가 4 V 이상의 넓은 전위창을 가지고 있어, 기존의 전해질 대비 우수한 전기화학적 안정성을 가지고 있음을 확인하였다. 충방전 실험 결과 본 실험에서 합성한 이온성 액체를 상용화 제품과 비교한 경우 용량은 각각 0.067 F 및 0.073 F로 측정되었다.

Abstract : Supercapacitor has been studied actively as one of the most promising electrochemical energy storage system for a wide range of applications. To increase the energy density of supercapacitor, the introduction of ionic liquids is required. In this study, two types of EMI-BF₄ based on quaternary imidazolium salt were prepared with quaternary reaction and anion exchange. The structural characterization and thermal stability were analyzed by nuclear magnetic resonance(¹H-NMR) and thermogravimetric analysis(TGA), respectively. Thermal stability of the EMI-BF₄ using TGA confirmed that, after heat treatment, the decomposition temperature of EMI-BF₄ was increased. Supercapacitors were fabricated with synthesized and commercial ionic liquids, and charge/discharge characteristics were also investigated. The capacity of supercapacitor, for synthesized and commercial EMI-BF₄ were determined to be 0.067 F and 0.073 F respectively, by means of charge/discharge test.

Keywords : Supercapacitor, Ionic Liquid, Electrolyte

*E-mail: chhryu@hoseo.edu

1. 서 론

수퍼커패시터는 우수한 고출력 특성을 바탕으로 양산되어 온 전자부품으로서 지금까지는 전극을 통한 고용량 제품으로 개발이 진행되어 다양한 형태로 제품화되고 있다.¹⁻³⁾ 최근에는 전자부품의 메모리 백업 시장 및 대형 모듈의 소형화에 따라 전압 3.0 V 이상 및 고에너지 밀도 특성을 가진 수퍼커패시터의 개발이 요구되고 있으며, 이에 따라 에너지 밀도 및 정전 용량을 개선하고자 하는 여러 방면의 연구가 진행되고 있다. 수퍼커패시터의 에너지 밀도 향상을 위해서는 정전용량의 향상 보다 고전압을 특성을 부여하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다.^{4,6)} 정전용량을 높여려는 연구는 전극 활물질로 활성 탄소 섬유, 탄소 나노튜브를 사용하거나, 활성탄을 다양한 형태 즉, glass carbon, carbon black 등을 이용하는 형태로 진행되고 있다. 활성탄은 2,000~3,000 m²/g의 높은 비표면적을 보유하고 있으나 실제 전기 이중층 형성에 기여하는 20~1,000 Å의 중기공(mesopore)의 비율은 30% 이하로 알려져 있다. 이에 따라 화학적 및 전기화학적 활성화 방법이 연구되고 있으며, 금속 산화물 또는 전도성 고분자를 사용하는 방법 등이 시도되고 있다.

수퍼커패시터 사용되는 전극소재로는 다음과 같은 두 가지의 요구조건을 만족시켜야 한다. 첫째, 전기이중층의 계면에 전하를 축적시키기 위해서는 사용하고자 하는 전위범위에서 전극과 용액 간에 전하의 이동이 없는 전극을 사용하여야 한다. 둘째로는 정전용량이 전극의 표면적에 비례하므로 큰 비표면적을 갖는 전극재료가 요구된다. 비표면적을 획기적으로 증가시킨 다공성 활성탄소재로는 이러한 요구조건에 적합하며 powder 및 fiber를 직조한 cloth 형태로서 현재 많이 사용되고 있다. 전해질은 이온의 이동에 의해서 전하 전달이 일어날 수 있는 상을 말하는 것으로 보통 액체(liquid solution), 용융염(fused salts), 이온 전도성 고분자 등이 속한다. 수퍼커패시터용 전해질로는 넓은 전압 범위에서 전기화학적으로 안정하고, 염의 용해도가 커서 축전 상수가 크며, 이온의 이동이 용이해서 전도도가 크며, 전극과의 접촉이 좋고 전극의 기공에서 쉽게 전기이중층을 형성할 수 있는 것이 좋다. 전해질의 평가 요소는 용매의 유전율과 점도, 전기화학적 안정성, 열적 안정성 등 용매의 물리화학적 성질과 전해질 이온의 전기화학적 안정성과 이온 크기 등과 같은 용질의 물리화학적 성질로 나누어서 볼 수 있다. 이러한 전해질이 가지고 있는 고유의 특성들에 의해 수퍼커패시터의 제품 특성이 의존되어진다.^{7,8)}

수계 전해질 대비 비수계 전해질을 이용한 수퍼커패시터는 전기화학적 안정성이 높고 고전압 특성을 구

현할 수 있어 고에너지 밀도를 요구하는 에너지 저장장치에 대한 대응이 가능하다. 기존의 수퍼커패시터 전해질로는 PC(Propylene carbonate), EC(Ethylene carbonate), ACN(Acetonitrile) 등의 용매를 단독 또는 혼합으로 사용하며 4급 압모늄염을 녹여 많이 사용하고, 이때 전해액의 최대 전압은 2.8 V이다. 일반적으로 비수계 전해질은 폭발의 위험이 있지만 수계 전해질 대비 전위창이 넓고 내전압 특성이 우수하며, 용질, 용매 및 첨가제의 비율에 의해 작동 전압의 범위를 달리 할 수 있다. 그러나 고전압 특성을 인가하기 위해서는 3.3 V 이상의 내전압 특성이 요구되고 있으며, 새로운 비수계 전해질, 고분자 전해질 및 젤 타입의 전해질이 연구되고 있다.⁹⁾

일반적으로 금속 양이온과 비금속 음이온 사이의 강한 인력으로 결합한 이온 결합 물질은 상온에서 결정성 고체의 형상을 가지지만 이온성 액체는 유기 양이온과 플루오르계 음이온을 조합하여 이온간의 정전기적인 인력을 약화시켜 녹는점을 상온 이하로 낮추어 상온에서 액상을 가능하게 한다.¹⁰⁾ 이온성 액체는 분자성 용매를 함유하고 있지 않으며 증기압이 거의 없으면서 불연성 특성을 가지고 있으며 그 특징을 Table 1에 나타내었다.¹¹⁻¹⁵⁾ 일반적으로 넓은 전위창, 우수한 이온 전도도, 비휘발성, 비폭발성 및 열적, 화학적 안정성이 우수하여 에너지 저장 분야의 전해질로서 주목을 받고 있다. 이온성 액체는 여러 우수한 장점이 있지만 이에 반하여 점도가 기존 전해질보다 높아서 기존 전극에 대한 함침성이 좋지 않아 함침이 우수한 고용량 저밀도의 전극 개발이 필요한 형편이다. 또한 대전류 방전에서 용량 감소 특성을 보이

Table 1. General characteristics of ionic liquids

List	Characteristics
A salt	Cation and or anion quite large
Freezing point	Preferably below 100°C
Liquidus range	Often > 200°C
Thermal stability	Usually high
Viscosity	Normally < 100 cP, workable
Dielectric constant	Implied ≤ 30
Polarity	Moderate
Specific conductivity	Usually < 10 mScm ⁻¹ , "Good"
Molar conductivity	< 10 Scm ² mol ⁻¹
Electrochemical window	> 2 V, even 4.5 V, except for Brønsted acidic systems
Solvent and/or catalyst	Excellent for many organic reactions
Vapor pressure	Usually negligible

는 문제점이 있어 실제적인 슈퍼커패시터 응용에 대한 제약이 있다. 기존 사용하고 있는 cellulose 계열의 separator는 고전압 장기 신뢰성 테스트를 할 경우 이온성 액체와 반응하여 열화되는 경향을 보이는데, 그 이유는 이온성 액체 전해질이 셀룰로오스를 녹이는 용매 역할을 하기 때문이며, 이에 따라 이온성 액체 전해질에 화학적으로 안정한 separator 개발이 필요하다.

상온 이온성 액체의 대표적인 양이온들은 imidazolium, quaternary ammonium, pyridinium, pyrrolidinium 및 pyrazolium 등이 있으며, 음이온으로는 perfluorinated 계열의 음이온이 사용된다. 상기 양이온 및 음이온을 이용하여 제조할 수 있는 이온성 액체는 이론상 10^{18} 종류가 되지만, 전기전도도, 점도 및 전위창을 고려하면 슈퍼커패시터의 특성 향상이 가능한 것은 수 종류에 불과하다. 이온성 액체 중에서 imidazolium 염은 -50°C 정도의 낮은 온도에서도 액상을 유지하며 전도도, 열적 안정성, 용해도 등이 좋고 또한 현재 리튬 배터리카페시터에서 사용하고 있는 카보네이트 계열 비수용성 전해질에 비해 열안정성이 높아 가장 적합한 전해질로서 인정받고 있다.⁵⁾ 일반적으로 EMI-BF₄(1-ethyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate)의 합성 방법은 4급 화 반응과 음이온 교환반응을 거쳐 4급 imidazolium salts를 생성하는 반응이다. 이 반응에서 알킬 halide는 4급 화제로 사용되며, 4급 imidazolium의 음이온 교환 반응을 통해 이루어진다. 다른 방법으로 4급 imidazolium halide를 alkali 또는 alkaline earth metal과 반응시켜 얻을 수 있다. 이 반응은 silver salts가 첨가되어야 하며, 부반응물의 음이온을 제거하기 어렵고 고순도의 생성물을 얻기 힘든 단점이 있다. 이외 4급 imidazolium halide를 4급 imidazolium hydroxide로 바꾸어 원하는 음이온을 가진 산을 이용하여 중화시키는 방법이 사용되기도 한다.¹⁶⁾

본 연구에서는 양산 및 경제성을 고려하여 EMI-BF₄를 4급 화 반응과 음이온 교환반응을 거쳐 4급 imidazolium salts를 생성하는 반응으로 합성하였고 정제방법에 따라 서로 다른 이온성 액체를 하였으며, 슈퍼커패시터에 적용하여 양산용 이온성 액체와 그 특성을 살펴보았다.

2. 실험

EMI-BF₄의 합성을 위하여 질소 분위기에서 ACN (Aldrich, HPLC grade)에 1-methyl imidazole과 bromoethane를 일정 몰비로 하여 환류 교반시키며 24 hr 반응시킨다. 이 과정을 통해 1-methylimidazole은 bromide 이온과 결합하여, 산화되면서 imidazolium이 되며, alkyl group이 imidazole의 1-N에 치환이 된다. 제조된 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide는 acetone에 녹인 NaBF₄를 첨가하여 24 hr 동안 교반 반응시켜준다. 이 반응에서 음

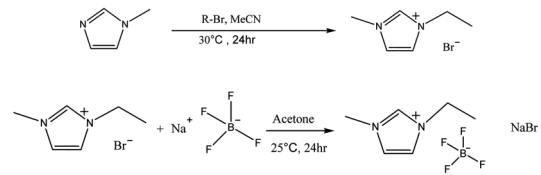


Fig. 1. Reaction Mechanism of EMI-BF₄.

이온 교환이 이루어지며 EMI-BF₄가 제조되고, NaBr은 침전되어지며 상기 메커니즘을 Fig. 1에 나타내었다. 이 후 magnesium sulfate anhydrous를 이용하여 미량 존재할 수 있는 수분을 제거하면서 침전물을 여과시켜 침전물과 용액을 분리시킨다. 금속염 등의 불순물을 제거하기 위해 aluminium oxide, activated charcoal, silica fumed로 정제한 후 감압증류 하여 순수한 EMI-BF₄를 얻었다. 또한 미량 남아있는 sodium과 염화물의 제거를 위해 활성탄을 이용한 불순물 흡착 시 활성탄에서 불순물이 용출될 수 있어 활성탄을 증류수와 ether로 24시간 이상 세척하여 사용하였다.

제조된 EMI-BF₄는 NMR spectrometer(BRUKER 400 MHZ Germany)를 통해 구조를 분석하였고 열분석은 TGA 분석 장비(TGA2050, TA Instrument)를 이용하여 질소 분위기 하에서 분당 10°C 로 승온시켜 800°C 까지 실시하였다. 그리고 순도 분석을 위해 원소분석을 진행하였고 수분 측정(CA-100, Mitsubishi) 및 전기전도도(XL20, Fisher Scientific)를 측정하였다. 제조에 사용된 시약은 전처리 과정 없이 사용하였으며 위 모든 실험 반응은 glove box($\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$)내에서 질소 분위기 하에서 반응시켰다. 이상의 과정을 통하여 불순물 제거제 및 감압증류 조건을 달리 하여 sample 1과 sample 2의 이온성 액체를 제조하였다.

이후 코인형 슈퍼커패시터를 제조하였고 maccor 4000 series 장비를 이용하여 누설 전류 및 충방전 시험을 진행하였다. 슈퍼커패시터는 활성탄으로 YP-80F(Kuraray), 도전재로 Super P Black, 바인더로 PVP(Polyvinylpyrrolidone)와 PTFE(Polytetrafluoroethylene)의 혼합물을 사용하였으며, 이때 활성탄 : 도전재 : 바인더의 비율은 85 : 10 : 5 wt%이었다. 전극은 두께 $600 \pm 20 \mu\text{m}$ 이며, 밀도는 0.46 g/cm^3 이다. 전극을 도전성 접착제로 SUS can에 부착시키고 전극과 전극 사이에는 전해지(adventec GC-55)를 넣어주고 합성된 EMI-BF₄ 이온성 액체를 함침시킨 후 클립핑으로 밀봉하였다. Sheet 전극을 만들 때 PTFE 바인더의 성장이 이루어지지 않는 온도에서 전극 제조를 하여 전극에 PTFE의 피막을 형성하지 않게 하였다. 또한 전해액 분사를 스프레이 방식으로 하여 전극과 전해액의 표면장력을 최소화하였다. 충전 조건은 정전류 $300 \mu\text{A}$ 로 3.3 V까지 진행한 후

3.3 V의 정전압으로 30분간 유지하였고, 방전은 정전류 20 μ A로 cutoff voltage 2.0 V까지 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

합성된 EMI-BF₄를 ¹H-NMR을 이용하여 구조 분석한 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 분석 solvent는 DMSO-d₆를 이용하였다. Sample 1의 분석 결과 1.47 ppm, 1.49 ppm, 1.52 ppm 부근에서 triplet이 나왔는데 이것은 CH₂과 결합한 CH₃⁺ 기를 나타내고 3.89 ppm 부근에서 singlet N과 결합한 CH₃⁺ 기를 나타낸다. 4.21 ppm, 4.24 ppm 부근에서는 quartet N과 결합한 CH₂⁺ 기를 나타내며 7.41 ppm, 7.58 ppm 부근에서 singlet과 9.71 ppm singlet은 H⁺기를 나타내는 것으로 판단된다. 이것은 제조된 모든 이온성 액체는 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate의 예상되는 구조와 일치하는 것으로 판단 할 수 있다. 그러나 sample 2는 2.2 ppm 부근에서 singlet이 나타났는데 이것은 마지막 단계에서의 감압 증류 시 감압시간이 적어 용매(acetone, acetonitrile)가 완

전히 제거되지 않고 남아 있는 것으로 판단되며 감압 증류시 감압 온도와 감압 압력 그리고 감압시간의 조절이 필요함을 알 수 있다.

제조된 이온성 액체의 열적 안정성을 살펴보기 위해 TGA(TA Instruments TGA 2050)를 분석하였고 그 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 질량 감소온도(weight loss start temperature)는 TGA 그래프에서 감소가 시작 되는 부분의 접선과 두 개의 base line과의 교차점을 외삽하여 확인 한 결과 제조된 대부분의 이온성 액체의 경우 350°C에서 질량 감소가 일어났다. 흡열 분해가 시작되는 점은 약 350°C에서 1차 나타내었으며, 450°C에서 급격한 2차 흡열 분해가 발생 하였다. 제조된 이온성 액체는 기존에 EMI-BF₄에 나타나는 곡선과 일치하는 것으로 보아 열적 안정성이 있는 것으로 판단된다. 다만 sample 2의 경우에는 용매제가 아직 남아 있어 질량 감소 곡선이 낮은 온도에서부터 점점 낮아지는 것을 확인 할 수 있고 300°C 부근에서 제조된 이온성 액체 대부분이 약간의 질량 감소 peak가 나타났다. 이것은 이온성 액체에 존재하고 있는 수분이 나오면서 나타나는 것으로 사료된다. 따라서 본 실

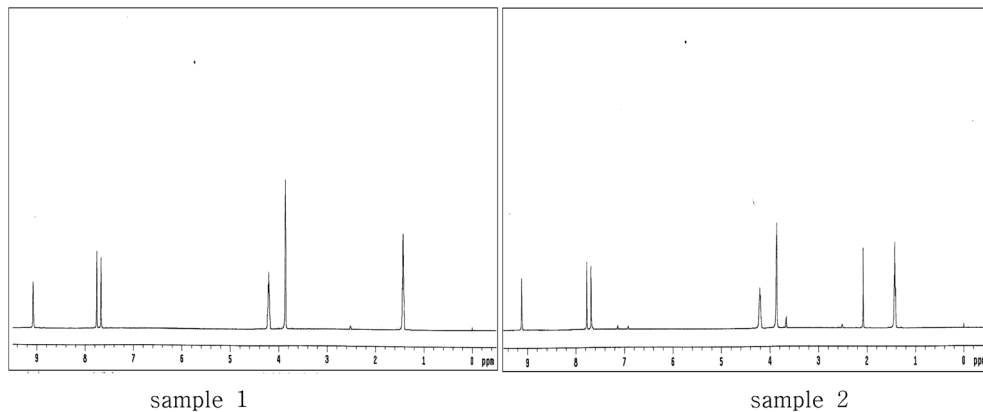


Fig. 2. ¹H-NMR data of 1-methyl,3-ethylimidazolium bromide sample 1 sample 2.

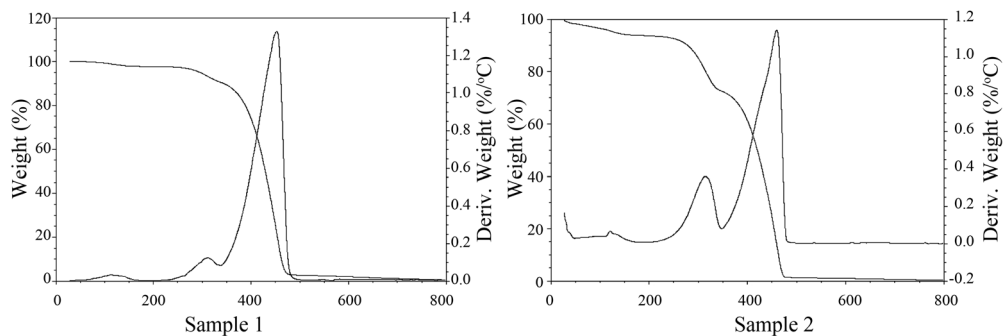


Fig. 3. TGA profile of 1-methyl,3-ethylimidazolium bromide sample 1 sample 2.

험에서는 sample 1을 350°C의 고온으로 열처리하여 1차적으로 남아있는 수분 및 용매를 완전히 제거하여, TGA 그래프를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 5% 중량감소가 나타나는 지점이 350°C에서 390°C로 이동되었다. 따라서 350°C에서 고온처리가 합성 과정에서 생기는 불순물 제거에 일부 효과가 있음을 확인할 수가 있었다.

제조된 이온성 액체의 순도를 분석하기 위해 C,H,N의 원소분석을 하였고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 시료의 중량은 2mg 이었고, combustion 온도는 1,100°C에서 실시하였다. Elemental analyzer를 통해 C,H,N의 함유율을 이론값과 비교해 본 결과 제조된 이온성 액체의 순도는 약 95% 정도로 나타났으며, 99%이상의 고순도에는 미치지 못하였다. Activated charcoal과 aluminium oxide 등으로 정제과정을 진행했지만 아직까지도 수분과 sodium등의 불순물이 존재하는 것으로 판단되며, 향후 불순물을 제거하기 위해 좀 더 정밀한 정제과정이 필요할 것으로 보인다.

Table 3은 합성된 EMI-BF₄의 전기전도도 및 수분을 측정 한 결과이다. 전기전도도는 sample 2가 우수하였으나 수분함유량이 높아 전해액으로 사용하기에는 적합하지 않았다. 전기전도도 12.24 mS/cm 및 수분 23 ppm을

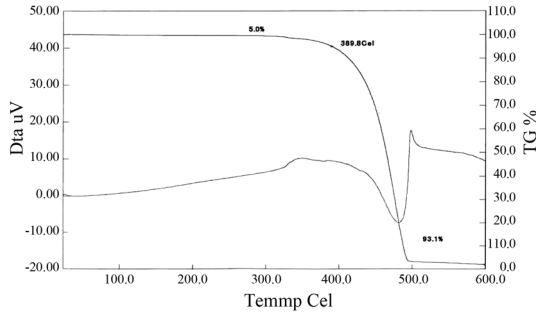


Fig. 4. TGA profile of 1-methyl,3-ethylimidazolium bromide after heat treatment.

Table 2. Elemental analysis data of 1-ethyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate

	C	H	N
Sample 1	35.2%	5.6%	12.6%
Sample 2	35.2%	5.7%	12.5%
theoretical value	36.4%	5.6%	14.2%

Table 3. Electrical conductivity and water contents and of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

	conductivity (mS/cm)	water contents (ppm)
Sample 1	12.24	23
Sample 2	18.7	1570

고려할 때 sample 1이 전해액으로 좋은 특징을 나타낼 것으로 판단되었으며, 슈퍼커패시터에 적용하여 충방전 실험을 진행하였다.

전기화학적 안정성 분석을 위하여 Bio-Logic SAS (VMP3 & VSP)사의 LSV(linear sweep voltammogram)을 이용하여 코인셀(20×20 mm)로 제작하여 측정하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 코인셀은 cap에 리튬 메탈을 접착시켰으며, 세퍼레이터(glass fiber) 및 합성된 EMI-BF₄로 구성하였다. 이때 scan rate은 5 mV/cm의 속도로 LSV를 수행하였다. 상온 이온성 액체는 기존의 전해질보다 우수한 전기화학적 안정성을 가지며 일반적으로 4V 이상의 넓은 전위창을 가지고 있다. 합성한 이온성 액체에서 양이온이 환원되는 환원 전위는 약 1V, BF₄⁻ 음이온이 산화되는 전위 약 5V 전후로 나타났으며, 넓은 전위창을 가지고 있음을 확인하였다.

코인형 슈퍼커패시터의 누설전류는 3.3V 1kΩ의 정저항에서 30분 충전 전류로 나타내었다. Sample 1의 누설전류는 20.6 μA로서 sample 2의 48.5 μA 대비 낮은 누설전류를 나타내었다. 슈퍼커패시터는 물리적 문제로 인하여 누설전류가 생기는 여러 가지 이유가 있으며, 자기방전의 결과이다. 실제로 내부에 depolarization의 여러 요인 때문에 내부에서 전자의 이동이 발생하고 이로 인해서 외부에서 전압의 강하가 관찰된다. 전지에서는 충전된 상태가 열역학적으로 안정상이기 때문에 내부에서 충전전하의 손실이 있더라도 전압강하가 발생하지 않지만, 슈퍼커패시터는 충전상태가 단지 쿨롱에 의해서 정전기적으로 전하가 붙잡고 있는 상태이기 때문에 내부의 전하손실은 외부에서 자기방전으로 측정된다. 내부 전하의 손실 즉 누설전류를 직접적으로 측정할 방법은 없으며, 일정한 전압을 유지하기 위해서 외부에서 계속 전류를 인가하면 특정 시간 이후 일정한 전류값을 유

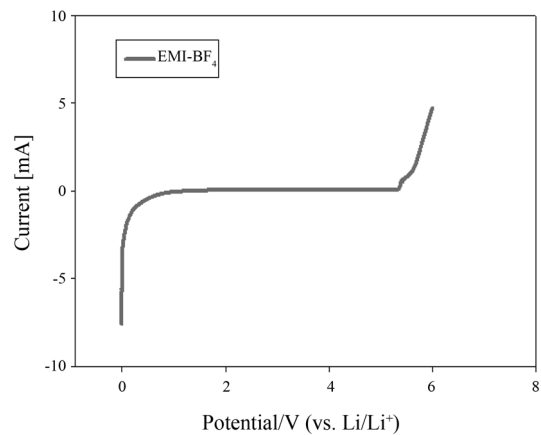


Fig. 5. Linear sweep voltammogram of EMI-BF₄.

지하게 되는데, 이 값이 내부에서 손실되는 전류의 값과 같다고 볼 수 있으므로 누설 전류로 여겨지고 있다. 즉 누설전류는 특정 전위까지 완전히 충전시켰을 때, 이 특정 전위를 유지하기 위해 외부에서 인가되어야 하는 전류라고 정의할 수 있다.

다공성 전극은 내부에 분산된 저항과 분산된 축전소자를 가지고 있다고 회로적으로 정의되고 있다. 이 때문에 전류가 전달되는 집전체에 가까운 쪽은 외부에서 인가한 전위에 빨리 도달하지만, 집전체에 먼 쪽은 늦게 도달하는 시간에 의존적인 전위 분포를 가지게 된다. 만약 외부에서 사용 전압에 도달했다고 전류 인가를 멈추게 되며, 슈퍼커패시터의 내부에서는 전위차이에 의해 전위의 재분포가 일어나서 전위의 감소가 발생하게 된다. 따라서 누설전류의 측정은 일정 시간이 전위 유지를 필요로 한다.

누설전류는 상당 부분 수분의 존재에 기인하는 바가 크며, 본 연구에서도 이온성 액체의 수분 함유량이 높아짐에 따라 누설전류값이 커지는 경향을 나타내었고, 이온성 액체의 수분관리가 매우 중요한 요소임을 알 수 있다. 제조한 슈퍼커패시터의 충방전 실험 결과 누설 전류가 작을수록 용량이 커지는 경향을 나타내었다.

슈퍼커패시터의 전기적 특성은 이온성 액체의 특성에 따라 크게 영향을 받으므로, 이온성 액체의 선택에 따라 커패시터의 특성이 달라진다. Fig. 6과 7에 본 연구에서 합성한 EMI-BF₄ 두 종류와 상용 이온성 액체의 종류에 따른 특성을 조사하기 위하여 일본 동양합성의 EMI-BF₄, EMI-TFSI(1-ethyl-3-methyl-imidazoliumbis(trifluoromethanesulfonyl) imide) 및 BMI-TFSI(1-methyl-3-butylimidazoliumbis(trifluoromethanesulfonyl)imide)를 이용하여 충방전 실험을 진행한 결과를 나타내었다. 사용된 상용 이온성 액체의 물성은 Table 4에 나타내었다. EMI 양이온이 BMI 양이온 보다 점도가 낮은 것은 치환되는 알킬기의 길이가 길어질수록 분자량이 커지게

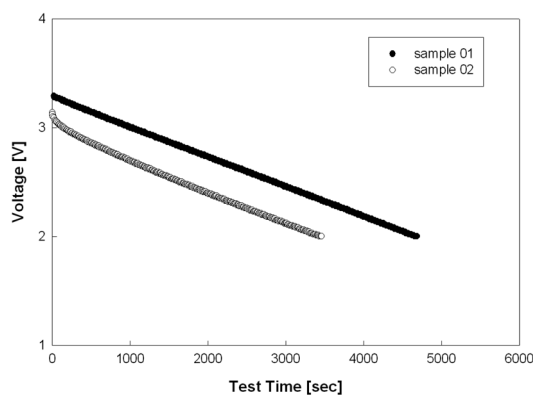


Fig. 6 Discharge profile of supercapacitor by using synthesized ionic liquids.

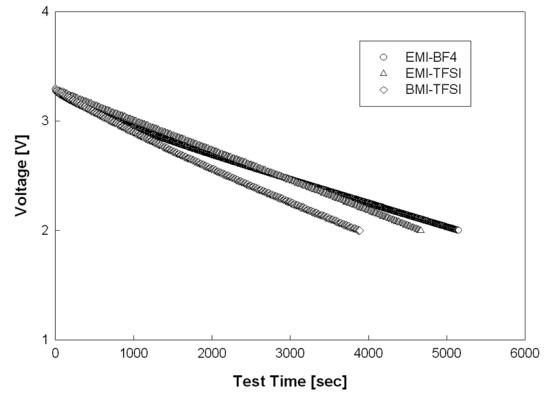


Fig. 7. Discharge profile of supercapacitor by using commercial ionic liquids.

Table 4. General characteristics of commercial ionic liquids

	molecular weight	conductivity (mS/cm)	viscosity (cP @ 25°C)
EMI-BF ₄	198	14.2	40
EMI-TFSI	391.2	9.5	29.5
BMI-TFSI	419.2	3.3	61

되고 이것이 반데르발스의 힘의 증가를 유도하여 점도를 상승시키기 때문이며, 또한 알킬기가 길어질수록 알킬기 상호간에 서로 꼬이거나 뭉치는 현상을 유발하여 점도를 증가시키게 된다.¹⁷⁾

충방전 실험 결과 상용 이온성 액체를 이용한 경우 EMI-BF₄, EMI-TFSI 및 BMI-TFSI의 용량은 각각 0.073 F, 0.067 F 및 0.059 F 순서로 용량이 크게 측정되었으며, 이러한 결과들은 전기전도도의 순서와 일치된 결과를 나타내었다. 이후 본 연구에서 합성한 EMI-BF₄ 이온성 액체를 이용하여 충방전 실험을 진행한 결과 sample 1과 sample 2의 용량은 각각 0.067 F 및 0.037 F으로 측정되었다. 전기전도도가 높고 누설 전류가 작을수록 용량이 커지는 경향을 나타내었다. 본 연구에서 합성한 EMI-BF₄ sample 1은 양산 이온성 액체 대비 91.8%의 용량을 나타내었으며, 이는 수분 및 불순물로 인해 양산용 이온성 액체 대비 EMI-BF₄ 보다 낮은 용량을 나타낸 것으로 판단된다. 본 연구에서 합성한 EMI-BF₄ sample 2는 양산 이온성 액체 대비 50.7%의 용량을 나타내었으며, 향후 보다 엄격한 불순물의 제거 및 수분 관리가 필요하다고 판단된다.

4. 결 론

슈퍼커패시터의 에너지밀도 향상을 위하여 이온성

액체의 적용이 필요하며 4급화 반응과 음이온 교환반응을 거쳐 4급 imidazolium salts를 생성하는 반응으로 EMI-BF₄를 합성하였다. 불순물과 수분 제거를 진행하는 방법에 따라 수분 23 ppm, 전기전도도 12.24 mS/cm의 특성을 보이는 sample 1과 수분 1,570 ppm, 전기전도도 18.7 mS/cm의 특성을 지닌 sample 2를 제조하였다. ¹H-NMR을 통하여 EMI-BF₄의 합성을 확인하였고 TGA를 통하여 열적안정성을 확인하였으며, 이때 합성된 이온성 액체를 350°C에서 열처리하여 분해온도를 389°C로 이동시켜 열적 안정성을 더욱 우수하게 할 수 있었다. LSV를 통하여 본 연구에서 합성한 EMI-BF₄가 4 V 이상의 넓은 전위창을 가지고 있어, 기존의 전해질 대비 우수한 전기화학적 안정성을 가지고 있음을 확인하였다. 충방전 실험 결과 상용 이온성 액체를 이용한 경우 EMI-BF₄, EMI-TFSI 및 BMI-TFSI의 용량은 각각 0.073 F, 0.067 F 및 0.059 F 순서로 용량이 크게 측정되었으며, 이러한 결과들은 전기전도도의 순서와 일치된 결과를 나타내었다. 본 연구에서 합성한 EMI-BF₄ 이온성 액체를 이용하여 충방전 실험을 진행한 결과 sample 1과 sample 2의 용량은 각각 0.067 F 및 0.037 F으로 측정되었으며, 양산 이온성 액체를 적용한 슈퍼커패시터 대비 용량의 91.7% 및 50.7%를 나타내었으며, EMI-BF₄ 합성 및 정제 시 엄격한 수분관리가 필요함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. B. E. Conway, "Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy storage" *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3791 (1996).
2. P. Rodatz, G. Paganelli, A. Sciarretta, and L. Guzzella, "Optimal power management of an experimental fuel cell/supercapacitor-powered hybrid vehicle" *Con. Eng. Prac.*, **13**, 41 (2005).
3. E. Frackowiaka and F. Béguinb, "Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons" *Carbon*, **40**, 1775 (2002).
4. K. M. Kim, J. W. Hur, S. I. Jung, and A. S. Kang, "Electrochemical characteristics of activated carbon/Ppy electrode combined with P(VdF-co-HFP)/PVP for EDLC" *Electrochim. Acta*, **50**, 863 (2004).
5. H. C. Kim, J. J. Yang, H. J. Kim, D. W. Shin, and S. K. Park, "Study for Addition Effect of Propylene Carbonate to 1-ethyl-3-methylimidazolium in Electric Double Layer Capacitors", *J. Korean Electrochem. soc.*, **14**, 38 (2011).
6. G. Shin and S. G. Park, "Electrochemical properties of PPy/CNT electrodes prepared by chemical process for ultracapacitor" *J. Electrochem. Soc.*, **10**, 141 (2007).
7. G. E. Blomgren and A. Webber, "Advances in lithium-ion batteries" Kluwar Academic/Plenium Publishers, New York, 185 (2002).
8. V. Kamavaram and R. G. Reddy, "Thermal stabilities of di-alkylimidazolium chloride ionic liquids" *International J. Thermal Sci.*, **47**, 7773 (2008).
9. K. H. Kim, "Preparation of non-aqueous supercapacitor by using lithium metal oxide/carbon composite electrode", Ph. D. Dissertation, Chungang Univ., Seoul, Korea (2006).
10. P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalynasundaram, and M. Gratzel, "Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts" *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
11. H. Sakaebe, H. Matsumoto, and K. Tatsumi, "Application of room temperature ionic liquids to Li batteries" *Electrochim. Acta*, **53**, 1048 (2007).
12. H. Matsumoto, H. Kageyama, and Y. Miyazaki, "Room temperature ionic liquids based on small aliphatic ammonium cations and asymmetric amide anions" *Chem. Commun.*, **1726**, 43 (2002).
13. H. Matsumoto, H. Sakaebe, and K. Tatsumi, "Preparation of room temperature ionic liquids based on aliphatic onium cations and asymmetric amide anions and their electrochemical properties as a lithium battery electrolyte" *J. Power Sources*, **146**, 45 (2005).
14. Z.-B. Zhou, H. Matsumoto, and K. Tatsumi, "Structure and properties of new ionic liquids based on alkyl- and alkenyltrifluoroborates" *ChemPhys Chem*, **6**, 1324 (2005).
15. H. Nakajima and H. Ohno, "Preparation of thermally stable polymer electrolytes from imidazolium-type ionic liquid derivatives" *Polymer*, **46**, 11499 (2005).
16. B. S. Bang, "Preparation of non-aqueous supercapacitor by using ionic liquid", Master Dissertation, Chungang Univ., Seoul, Korea (2009).
17. Y. Wang, K. Zaghbi, A. Guerfi, F.C. Bazito, R. M. Torresi, and J. R. Dahn, "Accelerating rate calorimetry studies of the reactions between ionic liquids and charged lithium ion battery electrode materials" *Electrochim. Acta*, **52**, 6346 (2007).