

Propylene Carbonate 첨가된 1-ethyl-3-methylimidazolium의 전기이중층 커패시터에서의 효과

김현철 · 양정진 · 김한주 · 신달우[†] · 박수길*

충북대학교 공업화학과, [†]한국 JCC

(2010년 12월 29일 접수: 2011년 2월 11일 채택)

Study for Addition Effect of Propylene Carbonate to 1-ethyl-3-methylimidazolium in Electric Double Layer Capacitors

Hyun-Chul Kim, Jeong-Jin Yang, Han-Joo Kim, Dal-Woo Sin[†], and Soo-Gil Park*

Department of Industrial Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Korea

[†]Korea JCC. Co. LTD.

(Received December 29, 2010 : Accepted February 11, 2011)

초 록

상온 이온성액체에 PC (Propylene carbonate)를 첨가하여 이온성액체(EMI-BF₄)가 갖고있는 점도를 감소하고자 하였으며 EDLC에 적용하여 전기화학적 거동을 고찰하였다. 이온성액체는 충분한 이온을 가지고 있기 때문에 이온이 없는 PC를 첨가 하여도 용량구현에는 문제가 되지 않는다. 점도가 낮아짐에 따라 전해액 저항이 감소하였다. 또한 EDLC 적용시 대전류 방전용량을 확인한 결과 이온성액체에서는 80 mA/cm²의 전류밀도에서 73.1%의 용량을 유지하였지만 PC의 함량이 40 vol%인 경우 최고 81.9%까지 증가되었다.

Abstract : Because the ionic liquid added with Propylene carbonate(PC) at room temperature has lower viscosity than original, we considered electrochemical behavior of it in EDLC. The ionic liquid without PC which does not have ions has no problem in capacity since it has enough ions. The electrolyte resistance was decreased with decreasing viscosity. As a result of identifying high current discharge capacity, we observed that the ionic liquid had capacity of 73.12% at current density of 80 mA/cm², but it increased to 81.94% at PC content of 40 vol%.

Keywords : Electric Double-Layer Capacitor(EDLC), Room Temperature Ionic Liquids(RTIL), 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate(EMI-BF₄)

1. 서 론

전기 이중층 커패시터(electric double-layer capacitor, EDLC)는 이온 전도체인 전해질과 전기 전도체인 전극 사이의 계면에 생기는 전기 이중층에 전하를 축적시켜 에너지를 저장하는 장치이다. 비수용성 전해질을 사용

하는 커패시터는 수용성계 보다 뛰어난 전기화학적 안정성을 가질 수 있고 특히 활성탄과 비수용성 전해질을 기반으로 하는 커패시터는 수용성계의 커패시터보다 구현할 수 있는 전압범위가 높기 때문에 하이브리드 전 기자동차용 에너지 저장 장치중 하나로 주목 받고 있다.

커패시터에서 사용하기에 적절한 비수용성 전해질은 일반적으로 20 mS cm⁻¹이상의 높은 전도도와 넓은 범위의 전위창을¹⁾ 가지며 탄소 전극에서 120 Fg⁻¹이상의 정

*E-mail: sgpark@cbnu.ac.kr

전용량을 보여야 한다. 상온 이온성액체(room temperature ionic liquids, RTIL)중에서 imidazolium 염은 -50°C 정도의 낮은 온도에서도 액상을 유지하며 전도도, 열적 안정성, 용해도 등이 좋고 또한 현재 리튬 배터리나 커패시터에서 사용하고 있는 카보네이트 계열 비수용성 전해질에 비해 열안정성이 높아²⁾ 가장 적합한 전해질로서 인정받고 있다.³⁻⁵⁾

일반적으로 이온으로 구성된 물질은 양이온과 음이온 사이의 강한 인력으로 높은 녹는점을 가지지만 상온 이온성액체는 bulky한 구조의 유기 양이온과 음전하가 널리 분산되어 있는 과플루오르화물 음이온을 조합하여 이온 간의 정전기적인 인력을 약화시킴으로써 녹는점을 상온 이하로 떨어뜨리므로 상온에서 액상이 가능해 진다⁶⁾. 하지만 이온성액체의 경우는 점도가 높아 이온전도도가 비수용성 전해질 중에서 가장 낮다.⁷⁾ 예를 들어, EMI-BF₄ (1-ethyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate) 이온성액체는 10 mScm^{-1} 이상의 높은 전도도를 가지지만 높은 점도와 대전류방전에서의 용량 감소는 커패시터의 성능을 저하시키므로 실제적인 응용에 장애가 되고 있다.⁸⁾

이러한 문제점을 극복하고자 본 연구에서는 비수용성 전해액중 점도가 다소 낮은 카보네이트 계열의 PC (Propylene carbonate) 용매를 다소 점도가 높은 이온성액체인 EMI-BF₄와 혼합하여 양이온과 음이온 사이의 van der Waals force를 감소시켜 점도를 낮춤으로서 저항을 감소시키고자 하였다. 또한 PC와 혼합한 이온성액체를 전기이중층 커패시터에 적용하여 전기화학적 거동을 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 전해액준비

PC (Propylene carbonate 99%, Aldrich) 전해액의 수분 제거를 위해 아르곤 가스로 충전된 수분함량이 0.2 ppm 이하의 글로브박스에서 Molecular sieve(Sodium Aluminosilicate, Aldrich)에 24 시간 동안 담지 시킨다.

이온성액체는 EMI-BF₄ (1-ethyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate, Tokyo Chemical Industry)를 사용하였다. EMI-BF₄는 수분에 굉장히 민감한 액체 이므로 수분 제거를 위해 감압 하에서 80°C 에서 24시간 건조하고 다시 감압 하에 120°C 에서 8시간동안 감압 건조하였다. 수분이 제거된 두 용액을 Table 1과 같은 부피비율로 시약병에 혼합하여 70°C 상에서 24시간 교반하였다.

Table 1. Content of PC in EMI-BF₄

Sample	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
Content of PC(vol%)	0	10	20	30	40	50

2.2. 전해액 점도측정

혼합 전해액의 점도 측정을 위해 회전식 점도계 (RVDV-E, Brookfield Co.,)를 사용하였다. 측정된 전해액의 점도는 Fig. 1과 같다.

2.3. 전극 제조

EDLC용 전극의 활물질로는 activated carbon(AC (MSP-20), 평균입자 $8\mu\text{m}$, 비표면적 $2190\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, Kuraray chem., Co., Ltd)(80 wt%)을 사용하였으며 도전제로는 Carbon black (10 wt%)을 사용하였고 바인더로는 CMC (Carboxyl methyl cellulose)(2 wt%), SBR (Styrene butadiene rubber) (4 wt%) 그리고 PTFE(Polytetrafluoroethylene, Aldrich) (4 wt%)의 비율로 혼합한 뒤 알루미늄 에칭막에 양면코팅 하였다. 코팅된 전극은 감압하에 120°C 에서 24시간동안 건조하였다. 건조된 전극은 rolling press를 가하여 $225\mu\text{m}$ 의 두께로 압축하였다.

2.4. 셀 제작

전기화학분석을 위하여 실린더 타입의(1020-cansize) 커패시터를 제작하였다. 전극은 리드를 포함하여 12.32 cm^2 과 14.7 cm^2 로 하여 separator를 사이에 두고 롤링 하여 소자를 만들었다. 만들어진 소자는 수분 제거를 위해 감압 하에 80°C 에서 24시간 건조하고 아르곤 가스로 충전된 글로브박스에서 준비된 전해액에 함침 한다. 함침은 글로브박스의 진공챔버에서 2시간 동안 실시하였다. 충분히 함침된 소자를 1020 타입의 커패시터로 각각의 전해액 샘플마다 EDLC를 조립하였다.

2.5. 분석 방법

만들어진 전해액의 전기화학적 분석을 위하여 1020 타입으로 제작한 커패시터를 cyclic voltammetry(CV,

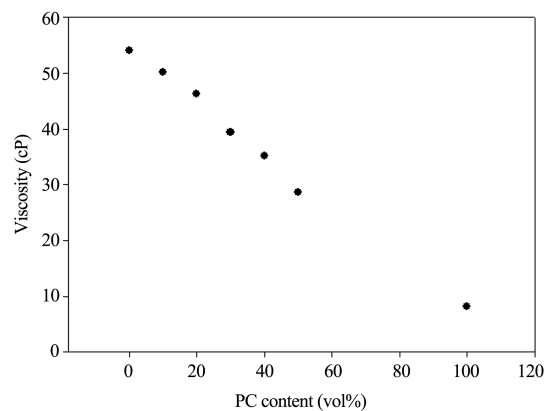


Fig. 1. The Viscosity by relative content of PC in EMI-BF₄ electrolyte.

IVIUMSTAT, HS Technologies) 분석과 Impedance (IVIUMSTAT, HS Technologies) 그리고 LSV(Linear sweep voltammogram, IVIUMSTAT, HS Technologies) 분석을 하였다. CV는 0에서 3 V전압범위로 5 mVs^{-1} 의 속도로 수행하였으며, LSV는 0 V에서 4 V범위로 5 mVs^{-1} 의 속도로 측정하였으며, 교류 임피던스 분석은 $100 \text{ kHz} \sim 0.01 \text{ Hz}$ 범위의 주파수에서 측정하였으며 입력신호의 크기는 10 mV 로 하였고 측정온도는 25°C 와 -20°C 였다.

1, 2, 5, 10, 20, 50, 80 mA/cm^2 의 전류밀도에 따른 충·방전(WBCS, Wonatech. Co.,)을 통하여 대전류방전 실험을 하고 상온, 70°C , -25°C 에서의 충·방전, 그리고 수명평가는 20초 충전 10초 정전압유지 20초 방전 10초 휴지를 한 cycle로 하여 10000회를 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

혼합된 전해액의 점도를 측정하여 Fig. 1에 그래프로 나타내었다.

Fig. 1에서 이온성액체의 점도는 54 cP 로 나타났으며 PC의 점도는 8.1 cP 로 상당한 차이를 보인다는 것을 알 수 있다. PC의 함량이 10%에서 50%의 볼륨비로 커질수록 일정하게 점도가 일정하게 감소함을 확인하였다.

이것은 약한 극성을 띠고 있는 이온성액체의 양이온과 음이온사이에 PC분자의 개입으로 인한 인력의 감소가 이루어지기 때문이다.

Fig. 2는 이온성액체와 혼합 전해액의 전기화학적 안정성을 평가하기 위해 LSV를 측정한 결과 곡선을 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 3 V까지의 전위 범위에서는 산화반응이 생기지 않는 것을 관찰할 수 있다. 이것으로써 EDLC용 전해액으로 0~3 V범위 내에서 산

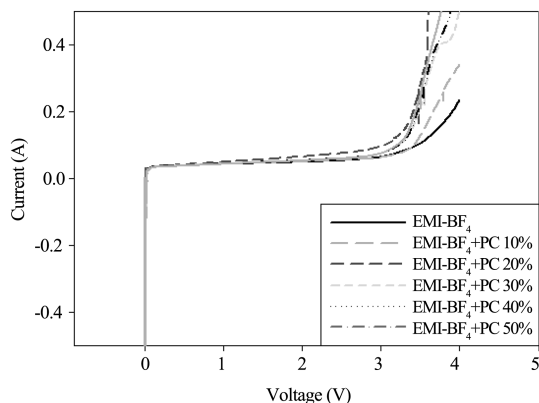


Fig. 2. Result of LSV, Scan rate : 5 mVs^{-1} , Windows range : 0 V~4 V.

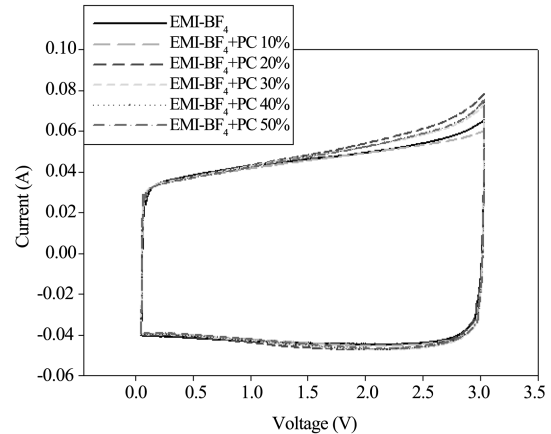


Fig. 3. Cyclic voltammogram of EDLC with various electrolyte, scanrate : 5 mVs^{-1} , Voltage Windows : 0~3 V.

화반응이 진행되지 않는 것으로 판단할 수 있었다. 이와 같은 결과를 재확인하기 위해 EDLC의 적용을 실시하였으며, Fig. 3은 0~3 V전압범위 내에서 제조된 혼합 전해액을 EDLC에 적용하여 CV 측정을 한 곡선이다.

Fig. 3에서 알 수 있듯이 이온성액체와 혼합 전해액이 전형적인 전기 이중층을 형성하고 큰 차이점이 없음을 볼 수 있다. 일반적으로 유기 용매에 음이온을 녹여서 사용하는 전해액의 경우는 고체 염을 녹일 수 있는 양이 한정되어 있다. 하지만 이온성액체의 경우는 높은 유전율을 가지고 있기 때문에 그 양이 한정되어 있지 않다. 따라서 이온성액체를 전해액으로 사용했을 경우 정전용량이 늘어난다. 또한 이온성액체의 비율이 줄어들어도 용량에는 큰 차이를 보이지 않는다. 이것은 이온성액체 내에는 충분한 숫자의 전하 운반체가 있기 때문이다. 더 확실한 결과는 충·방전 실험결과에서 확인할 수 있다. Fig. 4는 상온(a)과 -20°C (b)에서 PC 비율에 따른 Nyquist plot 결과이며 각각의 온도에 따른 샘플의 등가직렬저항(ESR ; equivalent series resistance)값은 Table 2와 같다.

문헌에 따르면 고점도의 이온성액체에 저점도의 카보네이트 계열의 유기 전해액을 혼합하면 이온전도도가 더 높게 나온다는 것을 보였다.⁹⁾ Fig. 4의 (a)를 보면 PC의 함량이 0~50 vol%까지 증가함에 따라서 1 kHz 에서의 등가직렬저항(ESR)값을 보면 각각 0.0873Ω , 0.0673Ω , 0.0670Ω , 0.0614Ω , 0.0603Ω , 0.0520Ω 으로 줄어들었다. 이는 점도가 감소하면서 이온의 이동이 보다 수월해 졌기 때문에 전해액 저항이 감소된 것이다. 이는 대전류방전시 보다 좋은 특성을 보인다는 것을 뒷받침해 줄 수 있는 것이다. Fig. 4의 (b)는 -15°C 에서의 Nyquist plot이다. EMI-BF₄같은 경우는 그 저항

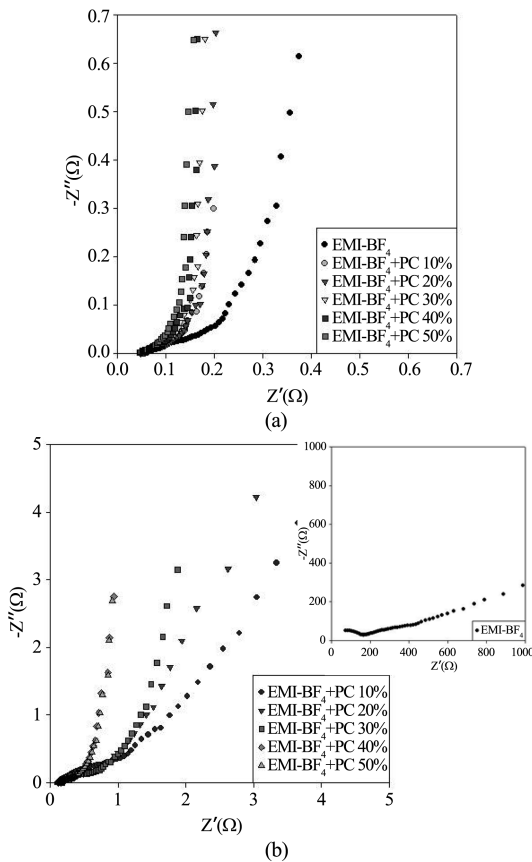


Fig. 4. Nyquist plots of EDLC with various electrolyte, frequency range : 0.01 Hz~100 kHz, temperature range : (a) 25°C, (b) -15°C.

Table 2. Comparison ESR with various electrolyte

Sample Temp	ESR(Ω)					
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
25°C	0.0873	0.0673	0.0670	0.0614	0.0603	0.0520
-15°C	186.0550	0.2420	0.2107	0.2056	0.1577	0.1561

값이 너무 커서 저온특성이 전혀 없는 것으로 판단할 수 있다. EMI-BF₄의 어는점은 15°C이기 때문에 -15°C에서는 고체화 되어버렸기 때문에 전해질의 역할을 할 수 없다. 또한 PC의 함량이 40 vol%와 50 vol%의 경우는 등가직렬저항 값이 가장 작게 나오는 것을 볼 수 있다. 이는 어는점이 15°C인 EMI-BF₄에 PC의 개입으로 인하여 분자간 인력이 떨어져 어는점이 낮아졌기 때문이다. 따라서 PC의 혼합은 저온특성을 향상시키는 것을 확인할 수 있다. Fig. 5는 PC함량에 따라 제작한 커패시터의 전류밀도에 따른 방전그래프이다.

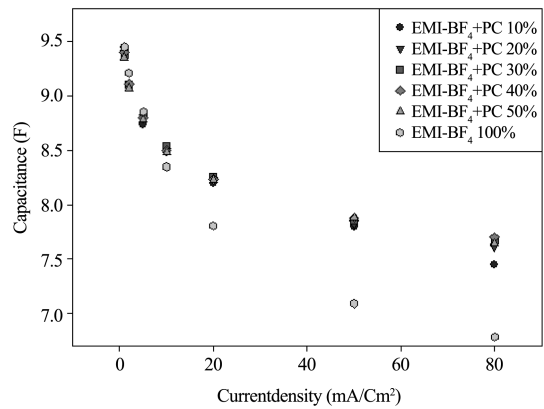


Fig. 5. Discharge capacity by current density, Discharge current value : 1 mA/cm², 2 mA/cm², 5 mA/cm², 10 mA/cm², 20 mA/cm², 50 mA/cm², 80 mA/cm².

1~5 mA/cm²까지는 비교적 느린 전류로 방전을 하기 때문에 오히려 순수한 이온성액체의 용량이 미세하지만 가장 좋게 나오는 것을 볼 수 있다. 이는 단위부피당 이온의 농도가 높기 때문이다. 하지만 10~50 mA/cm²까지는 PC함량이 많아질수록 대전류방전 특성이 좋아지는 것을 볼 수 있다. 80 mA/cm²로 방전한 결과를 보면 더 확연하게 차이가 나는데 PC의 함량이 0 vol%인 샘플은 다른 샘플에 비하여 현저히 낮은 용량을 보였고 PC의 함량이 10 vol%인 샘플은 50 mA/cm²까지는 다른 샘플과 차이를 보이지 않다가 80 mA/cm²의 전류 밀도에서 용량구현이 줄어든 것을 확인할 수 있다. 80 mA/cm²에서 EMI-BF₄와 PC를 혼합한 EMI-BF₄의 정전 용량은 최대 0.9 F의 차이를 보였다. PC의 첨가로 인한 점도감소가 이온전도도 향상과 저항 감소에 기인하였으며 이것으로 인하여 대전류방전에서의 특성이 향상됨을 확인하였다.

Fig. 6은 PC함량에 따라 제작한 커패시터를 -30°C, 25°C, 70°C에서의 온도에 따른 방전용량 그래프이다. -25°C에서의 방전 용량을 보면 PC의 양이 증가하면서 저온 특성이 좋은 것을 볼 수 있다. 순수한 이온성액체를 적용한 커패시터의 용량은 측정할 수 없었다. 그 이유는 어는점이 12~15°C인 이온성액체가 -25°C에서 이미 고체화되어 전해질로서의 역할을 할 수 없었기 때문이다. PC의 함량이 40 vol% 이상인 경우는 일반적으로 전기 이중층 커패시터에 사용되는 TEA-BF₄/PC 전해액보다 좋은 용량을 구현 하였다. 상온과 고온일 경우에도 마찬가지로 이온성액체가 더 좋은 용량을 구현하였는데 이는 위에서도 언급했듯이 PC의 경우 고체염을 1~1.5 mol 녹일 수 있지만 이온성액체의 경우는

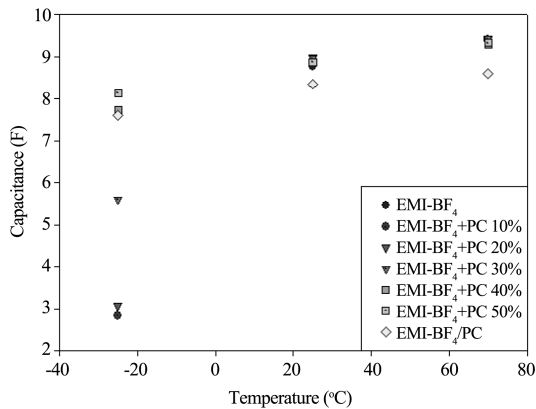


Fig. 6. Discharge capacity by temperature, temperature range : -25, 25, 70°C.

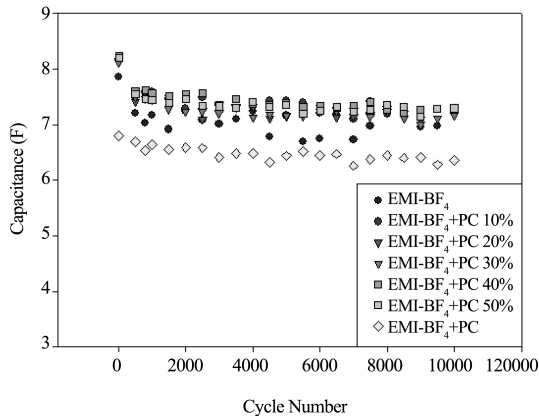


Fig. 7. Charge-discharge test with various electrolyte, cycle number : 10000.

이온으로만 이루어진 액체이기 때문에 전해액 내의 이온의 밀도가 더 크다. 따라서 이온성액체를 사용한 경우가 상온과 고온에서의 용량이 더 큰 것이다.

Fig. 7은 PC함량에 따라 제작한 커패시터를 10000회 충·방전 그래프이다.

대조군으로 TEA-BF₄/PC 1 mol 전해액을 추가하여 커패시터를 만들어 실험하였다. 방전용량을 보면 대조군인 TEA-BF₄ 보다 이온성액체가 정전 용량이 높은 것을 볼 수 있다. 이것은 위에서도 이야기했듯이 TEA-BF₄ 1 mol/PC 전해액보다 이온성액체를 이용한 전해액 내에는 더 많은 양의 이온을 가지고 있기 때문이다. 10000회 충·방전 동안 이온성액체를 사용한 샘플의 경우는 초기 100 cycle 동안 용량이 감소하지만 대조군으로 사용한 TEA-BF₄ 보다는 용량이 높은 것을 볼 수 있다. 또한 cycle 성능은 순수한 이온성액체를 사용하였을 경우와 PC와 혼합한 이온성액체를 사용한 경우를 비교

하여 보면 초기 용량대비 89.8%에서 92%로 증가된 것을 볼 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서 고점도의 EMI-BF₄에 비교적 저점도의 카보네이트 계열의 PC를 첨가하였을 때의 향상된 커패시터의 전기화학적 거동을 살펴보았다. 전기화학적 안정성은 PC의 첨가로 인한 변화는 미세하여 커패시터용 전해액으로는 안전성의 문제가 없는 것을 확인할 수 있었다. CV결과값을 통하여 PC의 함량이 늘어나도 순수한 이온성액체와 같은 전형적인 EDLC의 그래프 형태가 나옴을 확인하고 PC의 양이 증가하여도 용량의 차이는 보이지 않는 것을 알 수 있었다. 임피던스 분석을 통하여 PC 함량이 증가함에 따라서 1kHz에서의 Impedance 값이 감소하고 또한 확산저항이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 대전류방전 특성에 있어서 PC의 첨가는 좋은 영향을 미친다는 것을 예상할 수 있었다. 충·방전 실험결과 PC의 함량이 20~50 vol% 까지 일 때 이온성액체보다 대전류방전 특성이 좋다는 것을 확인할 수 있었고 80 mAcm⁻²로의 방전은 미세하지만 PC 함량이 40 vol%일 경우가 가장 큰 용량을 구현 하였다. 본 연구 결과 PC의 첨가는 이온성액체의 점도를 감소시키며, 이에 따른 저항의 감소는 이온전도도를 증가시켜 EDLC의 대전류방전 특성을 향상시키고 또한 녹는점이 낮아지면서 저온에서의 충·방전 특성이 향상된 것을 확인할 수 있었다. EMI-BF₄와 PC의 혼합 전해액은 커패시터용 전해액으로서 전기적, 화학적 안정성과 높은 정전용량을 구현할 수 있는 물질로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 지역산업선도 기술개발사업의 연구결과입니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. G. E. Blomgren and A. Webber, *Advances in lithium-ion batteries*, pp. 185, Kluwar Academic/Plenium Publishers, New York., (2002)
2. P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalynasundaram, and M. Gratzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
3. M. Ue, K. Idaand, and S. mori, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2989 (1994).
4. M. Ue, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3336 (1994).
5. M. Ue, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L270 (1996).
6. P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K.

- Kalynasundaram, and M. Gratzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
7. M. Ue, M Takeda, A Toriumi, A, Kominato, R. Hagiwara, and Y. Ito, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A477 (2003).
8. T. Sato, G. Masuda, and K. Takagi, *electrochem. Acta.*, **49**, 3603 (2004).
9. Anna Jarosik, Sebastian R. Krajewski, Andrzej Lewandowski, and Przemyslaw Radzinski, *Journal of Molecular Liquids.*, **123**, 43-50 (2006).