

페놀계 활성화탄소섬유 전극과 유기성 전해질을 사용하는 전기이중층 캐패시터의 비축전용량 특성

안 계 혁[†] · 김 종 휘 · 신 경 희 · 노 근 애 · 김 태 환

한국에너지기술연구소

(1998년 4월 13일 접수, 1999년 9월 13일 채택)

Specific Capacitance Characteristics of Electric Double Layer Capacitors with Phenol Based Activated Carbon Fiber Electrodes and Organic Electrolytes

Kay Hyeok An[†], Jong Huy Kim, Kyung Hee Shin, Kun Ae Noh, and Tae Hwan Kim

Korea Institute of Energy Research, Taejon 305-343, Korea

(Received April 13, 1998; accepted September 13, 1999)

요약 본 연구에서는 에너지 밀도가 큰 초고용량 캐패시터를 제작하기 위한 기초 연구로서 활성화탄소섬유의 물성과 유기 전해질의 특성이 초고용량 캐패시터의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 유기성 전해질의 경우는 이온의 크기가 수용성 전해질 보다 훨씬 크기 때문에 탄소전극의 세공크기에 많은 영향을 받으며, 용량을 발현할 수 있는 유효세공의 크기가 커야 한다는 것을 알 수 있었다. 혼합용매를 이용한 전해액의 조성은 큰 비축전용량과 빠른 충전속도, 그리고 낮은 ESR 및 방전전류의 세기에 대한 높은 비축전용량 유지성 등의 우수한 충방전 특성을 나타내는 것을 알 수 있었고, 전해질의 높은 이온전도도가 용량발현 및 자가방전 특성에 큰 기여를 하고 있으며, 전해질 이온의 크기는 충전속도에 많은 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

Abstract: The specific capacitance characteristics which were of the electric double layer capacitors(ELDC) made of phenol based activated carbon fiber(ACF) electrodes and organic electrolytes has been investigated with respect to different specific surface area of electrodes and different kinds of organic electrolytes. Throughout charge-discharge cell tests, it has been found that larger surface area and larger pore diameter of electrodes contribute to increase the specific capacitance. Binary mixture of organic solvent with propylene carbonate(PC) and tetrahydrofuran(THF) for 1 M-LiClO₄ electrolyte has a higher specific capacitance than single solvent of PC or mixed solvent with PC and diethyl carbonate(DEC). Also, even though 1 M-tetraethylammonium perchlorate(TEAPC) of organic electrolyte shows higher specific capacitance, it has longer charge time because of its lower ion mobility.

Keywords: activated carbon fiber, carbon electrode, electric double layer capacitor, organic electrolytes, supercapacitor

1. 서 론

전기이중층 캐패시터(electric double layer capacitor; ELDC)에 사용되는 전해질은 수용성 전해질, 비수용성 전해질(유기전해질) 및 고체전해질로 분류되어진다. 전해질의 선정은 EDLC의 작동에 매우 중요하다. 왜냐하면, 전해질에 따라서 EDLC 단위 cell의 사용 전위차가 결정되기 때문이다. 즉 충전시 가해지는 전위에 의해 전해질 용액의 분해가 일어나지 않는 조건에서 사용 전위차가 결정되어야 하기 때문이다. 일반적으로 H₂SO₄, NaCl, HCl, KCl, LiCl, NaOH, KOH, LiOH 등과 같은 수용성 전해질의 경우에는 농도에 따라 차이가 있으나 적용가능한 단위 cell에 대한 전위는 0.7~1.2 V이다[1]. 비수용액계의 유기전해질계의 전해질의 경우는 전해질종에 따라 각각 상이하나 이론적으로 적용가능한 전위차는 약 5.5 V 정도인 것으로 알려져 있다[2]. 또한 전해질은 자유전하, 양이온, 음이온의 농도와 용액에 해리된 이온의 이동도에 따라서 선택되는데 이는 전해질의 용해도, 용액에서의 해리도, 점도 등을 고려해서 전기이동도가 큰 전해질을 사용해야 주어진 전극재료에 대해서 높

은 축전용량을 갖는 단위 cell을 만들 수 있다.

수용성 전해액은 전기전도도가 커서 기본셀의 내부저항을 줄일 수 있으나 사용전압이 낮아 캐패시터의 에너지밀도가 낮다. 한편, 유기성 전해액은 수용성 전해액보다 점도가 높고, 100배 정도 낮은 전기전도도를 가지는데, 수용성 전해액은 mass transfer 없이 전하가 이동되는데 반해, 유기성 전해액은 실질적인 mass transfer에 의해 전하가 이동되기 때문이다. 따라서 유기성 전해액을 사용하는 경우는 내부저항이 커져서 충방전특성이 수용성 전해질보다 좋지 못한 단점이 있으나, 적용가능한 전위차가 높아 사용전압의 상승에 비례하는 캐패시터의 에너지밀도를 높일 수 있고, 사용가능 온도범위가 -25~85 °C로 넓은 범위에서 실용가능하며, 고내압화, 소형화 등이 가능하다는 장점이 있다[3].

따라서 본 연구에서는 에너지 밀도가 큰 전기이중층 캐패시터(초고용량 캐패시터, supercapacitor)를 개발하기 위한 기초 연구로서 활성화탄소섬유의 물성과 유기 전해질의 특성이 캐패시터의 비축전용량과 충방전 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

EDLC의 분극성 전극으로 사용된 활성화탄소섬유(activated carbon

[†] 주 저자 (e-mail: khan@kier.re.kr)

Table 1. Physical Properties of the Organic Solvents at 25 °C

Solvent	ϵ_r	η_0 (cP)	DN	mp (°C)	bp (°C)	E_{red} (V vs SCE)	E_{ox}
Propylene carbonate(PC)	65.0	2.5	15.1	-49	242	-0.3	+3.2
Diethyl carbonate(DEC)	2.8	0.75	15.1	-43	127	—	—
Tetrahydrofuran(THF)	7.4	0.46	20.0	-109	66	-3.0	+3.2

ϵ_r : dielectric constant, η_0 : viscosity, DN: donor number, E_{red} , E_{ox} : limiting reduction and oxidation potentials

fiber, ACF)는 일본의 Kuraray chem. Co.의 페놀계 ACF, CH900 series(CH900-10, 15, 20)를 사용하였으며, 비표면적, 세공용적 평균 세공경 및 세공분포 등의 대표적 특성치는 전보[4]에 나타내었다. 전해질로 사용한 $LiClO_4$ 와 tetraethylammonium perchlorate (Et_4NClO_4 , TEAPC), 그리고 유기용매로 사용한 propylene carbonate (PC), diethyl carbonate(DEC), tetrahydrofuran(THF)은 ACROS Organics Co.의 특급시약을 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 이들 시약에 대한 일반적인 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다. 유기성 전해액의 조성은 용질로 사용한 $LiClO_4$ 와 TEAPC를 PC에 1 mole/L의 농도로 용해시켜 사용하였다. 또한 혼합용매에 대한 영향을 알아보기 위하여 $LiClO_4$ 에 대해서는 PC와 DEC, PC와 THF의 혼합액(1:1, vol/vol)에 1 mole/L의 농도로 용해시켜 사용하였다.

유기성 전해질은 수분과 격렬히 반응하기 때문에 분위기를 고순도 아르곤 가스로 치환한 glove box 안에서 모든 cell 제작 및 조립작업을 행하였으며, 분극성전극은 100 °C 진공하에서 충분히 건조하여 사용하였다. 분리막은 polypropylene 부직포를 사용하였고, 집전체로는 Al-foil(3×3 cm)을 사용하였으며, 분리막(3.5×3.5 cm)은 집전체간의 단락을 방지하기 위하여 집전체보다 약간 크게 하였다.

시험용 cell의 조립은 Figure 1에 나타난 것처럼 2장의 teflon plate(4×4 cm) 사이에 집전체, 활성탄소 섬유포 및 분리막을 각각 적층시켜 고정시킨후, stainless steel(SUS 304) 용기내의 단자내부에 연결하고 용기내의 100 mL 비이커에 전해액을 주입하여 조립된 cell을 침적후 진공하에서 12시간 방치하여 활성탄소 섬유세공내에 있는 기포를 제거한 후, 공기가 침투하지 못하도록 용기를 조립후 충방전 실험을 행하였다.

단위 셀의 충방전특성을 조사하기 위하여 미국 Arbin사의 Capacitor Cycle Test System(MSP-2043)를 이용하여 충전전류 6.25~125 mA(1~20 mA/cm²)로 2.0~4.0 V까지 충전한 뒤, 방전전류 6.25~125 mA(1~20 mA/cm²)로 정전류 방전하여 방전시의 전압변화를 측정하였다. 방전시의 종지전압은 0.1 V로 하였다. 축전용량의 계산은 전보[4]와 같은 방법으로 산출하였으며, Equivalent Series Resistance(ESR)은 DC method[5]를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전극의 비표면적 변화에 따른 충방전 특성

Figure 2에 유기성 전해액(1 M- $LiClO_4$ /PC)과 수용성 전해액(7.5 M-KOH/NaOH/LiOH 혼합용액)에서 6.25 mA/cm²의 전류로 수용성은 0.8 V까지 유기성은 2.0 V까지 정전류 충전하여 6.25 mA/cm²의 전류로 정전류 방전시의 전압변화를 나타내었다. 수용성의 경우는 인가된 충전전류를 따라 전압이 선형적으로 증가하나, 유기성의 경우는 수용성에 비해 전해액의 점도가 높아 이온의 이동도가 떨어지기 때문에 인가된 충전전류를 전압이 미처 따라가지 못하여 전압이 곡선형태로 충전되는 것을 알 수 있다. 방

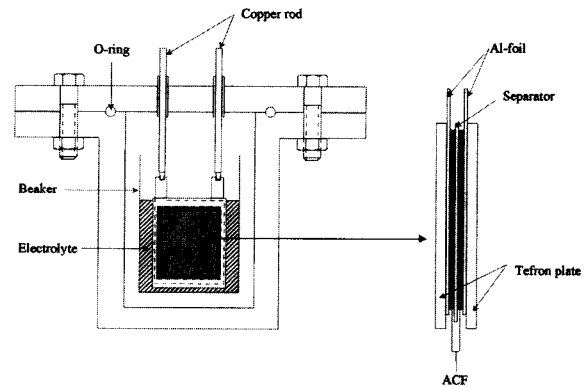


Figure 1. A schematic drawing of tested cell structure.

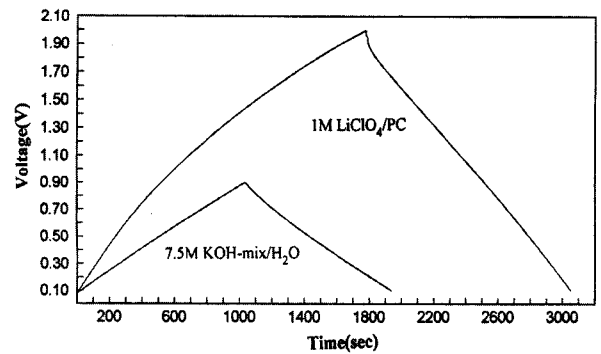


Figure 2. Comparison of aqueous and organic electrolytes for constant current charge/discharge curves (electrode: CH900-20, electrode area: 6.25 cm², Charge/discharge current: 6.25 mA).

전시에도 유기 전해액의 경우는 방전초기에 순간적으로 0.1 V 정도의 전압강하(IR-drop)가 일어나는 것을 알 수 있다. 이 전압강하는 캐패시터의 내부저항에 기인하는 것으로 유기 전해액이 수용성 전해액 보다 내부저항이 상당히 크다는 것을 알 수 있게 한다. 또한, 방전전압의 기울기(slope)에서도 유기성 전해액이 수용성 전해액 보다 작은 것을 알 수 있어, 축전용량이 다소 적다는 것을 짐작케 한다.

Figure 3에 분극성 전극으로 사용된 ACF의 비표면적 변화에 따른 캐패시터의 비축전용량의 변화를 유기성 전해액(1 M- $LiClO_4$ /PC)과 수용성 전해액(7.5 N KOH-NaOH-LiOH 혼합용액)을 사용한 경우를 비교하여 나타내었다. 수용성의 경우는 비축전용량이 비표면적이 증가함에 따라 선형적으로 증가하며 유기성보다 큰 비축전용량을 나타내는 것을 알 수 있다. 이에 반해 유기성 전해액의 경우는 비표면적과 평균세공경이 작을 경우는 거의 축전용량을 발현하지 못하고, 적어도 비표면적이 1500 m²/g 정도가 되어야 어느 정도의 비축전용량(50F/g)을 나타낼 수 있다. 본 실험에서 사용한 ACF는 비표면적이 1500 m²/g 정도가 되어야 평균 세공경이 20 Å 이상으로 커지는데, 수용성 전해질보다 이온의 크기가 훨씬 큰 유기성의 경우는 활성탄소섬유 전극의 유효세공의 크기가 커야 한다는 것을 시사한다. 이와 같이 유기성 전해질의 경우, 평균 세공경이 가능한 20 Å 이상이 되어야 용량을 발현하기 시작한다는 연구결과들이 많은 연구자들에 의해 보고되고 있다[9-12].

일반적으로 활성탄소는 활성화가 진행된 정도에 따라 비표면적이 달라지는데 활성화가 많이 진행될수록 비표면적이 증가하면서, 동시에 평균세공경도 커지는데, ACF의 경우는 활성화에 의해 주로 미세공(micropore)이 발달하기 때문에 평균세공경의 증가에는

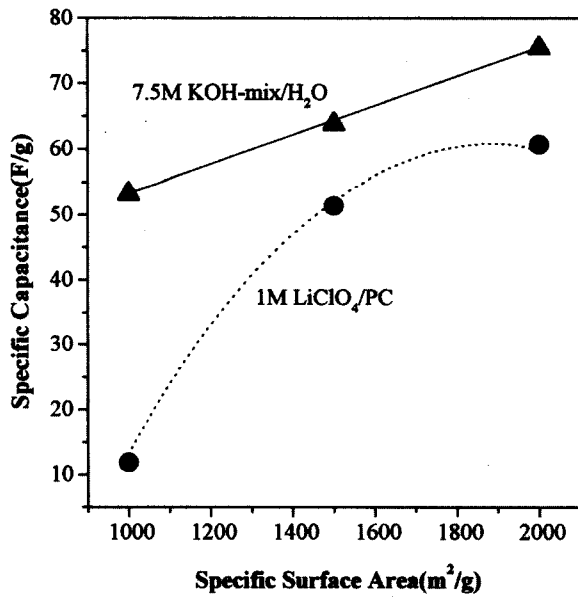


Figure 3. Comparison of specific capacitance between aqueous and organic electrolytes with different surface area of ACFs used as polarized electrode of EDLC.

한계가 있어, 30~50 A 정도의 중세공(mesopore)을 발달시키기가 매우 어려운 것으로 알려져 있고, 이를 위해 금속촉매 등을 이용한 특수한 활성화 방법 등이 연구되고 있다[13,14]. 따라서 유기성 전해액에 사용되는 분극성 전극의 개발은 수용성 전해액용과 차별화하여 개발해야 할 것으로 사료된다.

유기성 전해액의 경우가 수용성에 비해 비축전용량은 작지만 사용전압이 높기 때문에, 사용전압의 자승에 비례하는 캐패시터의 에너지밀도가 크다는 장점이 있다. 따라서 본실험의 경우 인가전압은 수용성이 0.8 V이고 유기성이 2.0 V이므로 유기성의 에너지밀도는 수용성의 2.5(2.0÷0.8)배의 자승인 6.25배 정도 크다고 할 수 있다.

3.2. 혼합용매의 영향

유기 전해질의 용매로 요구되는 보편적인 특성으로는 비수소성(aprotic), 비등점, 융점, 점도, 유전율, 전도성, 안전성 및 전기화학적인 안전성이다. 이 중에서 점도는 이온의 이동속도를 증가시키기 위하여 낮을수록 좋으며, 전해질의 해리를 촉진하기 위해서는 높은 유전율을 지닌 극성용매가 좋다. 그러나 일반적으로 높은 유전율 용매는 점도가 높기 때문에 이온의 이동속도가 느리게 되는 상반된 경향이 있으므로 점도와 유전율이 낮은 용매를 부용매로서 혼합한 용액을 주로 사용한다[6]. 따라서 본 연구에서도 유기 전해질의 용매로 일반적으로 널리 사용되는 PC에 부용매인 DEC 또는 THF를 1:1(vol/vol)로 혼합한 전해액에 대한 충방전 특성을 조사하였다.

1 M-LiClO₄을 PC, PC/DEC, PC/THF에 용해시킨 후, 6.25 mA (1 mA/cm²)의 정전류로 2.0~4.0 V까지 정전류 충전후, 6.25 mA로 정전류 방전하여 충방전 특성을 조사하여, Figure 4에 1 M-LiClO₄ 전해질의 유기용매 혼합에 의한 비축전용량의 변화를, Figure 5에 방전시의 ESR의 변화를 나타내었다.

PC 단독용매의 경우나 PC/DEC 또는 PC/THF 혼합용매의 경우 모두다 충전전압이 높아질수록 비축전용량이 증가하는 경향을 보이나, 충전전압이 높아질수록 PC/DEC나 PC/THF 혼합용매의 경우가 비축전용량이 더 크게 증가함을 알 수 있다. 이는 Table 1에 나타낸 것처럼 점도가 낮은 DEC나 THF를 PC에 혼합함에 따라

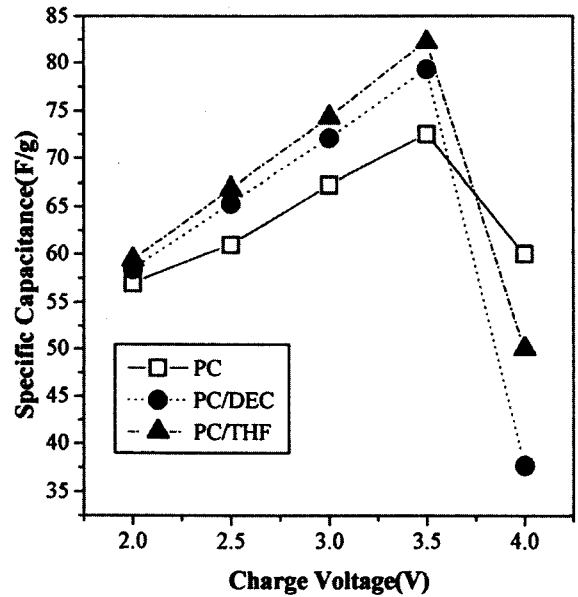


Figure 4. Specific capacitance dependencies on the charge voltage with 6.25 mA constant current for various combined solvent systems (electrode: CH900-20, electrode area: 6.25 cm², electrolyte: 1 M-LiClO₄, Charge/discharge current: 6.25 mA, charge time: 10 min).

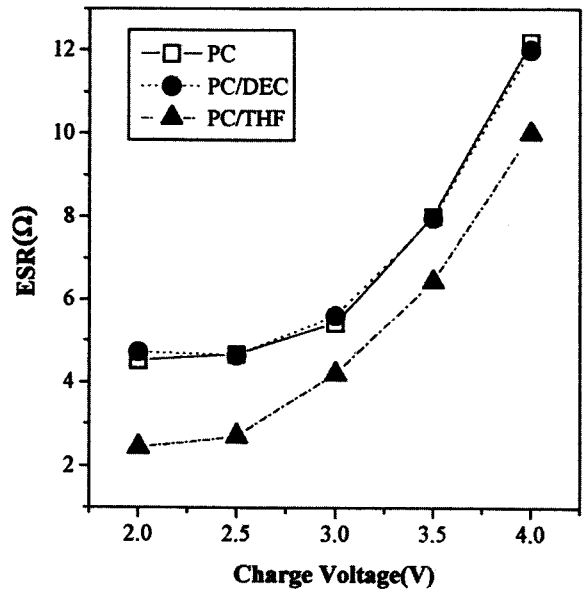


Figure 5. ESR dependencies on the charge voltage with 6.25 mA constant current for various combined solvent systems (electrode: CH900-20, electrode area: 6.25 cm², electrolyte: 1 M-LiClO₄, Charge/discharge current: 6.25 mA).

전해액의 전체 점도가 낮아져서 이온의 이동도가 증가했기 때문으로 생각된다.

모든 경우에 있어서 3.5 V 이상의 충전전압에서는 충방전 특성이 급격하게 저하하나 Figure 5에 나타낸 것처럼 ESR의 변화를 보면 3.0 V 이상에서는 내부저항이 급격하게 증가하는 것으로 보아 최대 사용전압은 2.5 V로 사료된다. 3.5 V 이상에서 축전용량의 급격한 저하나 ESR의 급격한 증가는 Table 1에 나타낸 것처럼

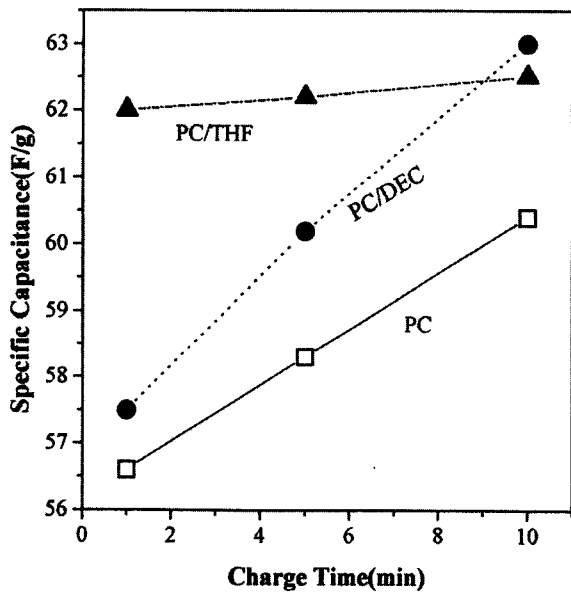


Figure 6. Specific capacitance dependencies on the charge time with 2 V constant voltage for various combined solvent systems (electrode: CH900-20, electrode area: 6.25 cm², electrolyte: 1 M-LiClO₄, discharge current: 6.25 mA).

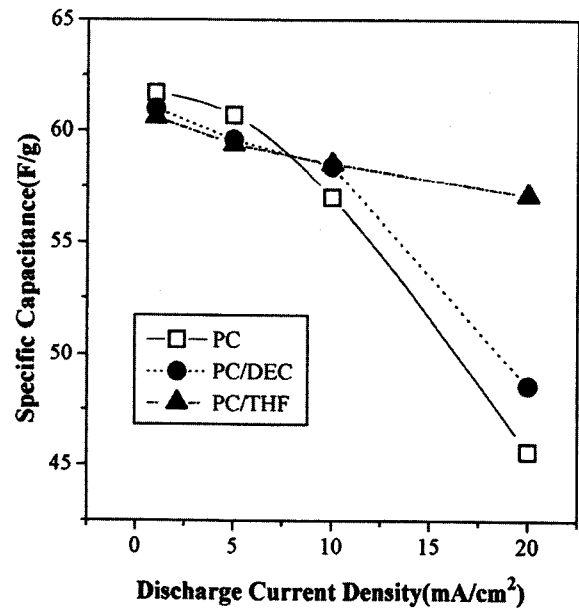


Figure 8. Specific capacitance dependencies on the discharge current density for various combined solvent systems (electrode: CH900-20, electrode area: 6.25 cm², electrolyte: 1 M-LiClO₄, charge current: 6.25 mA to 2 V).

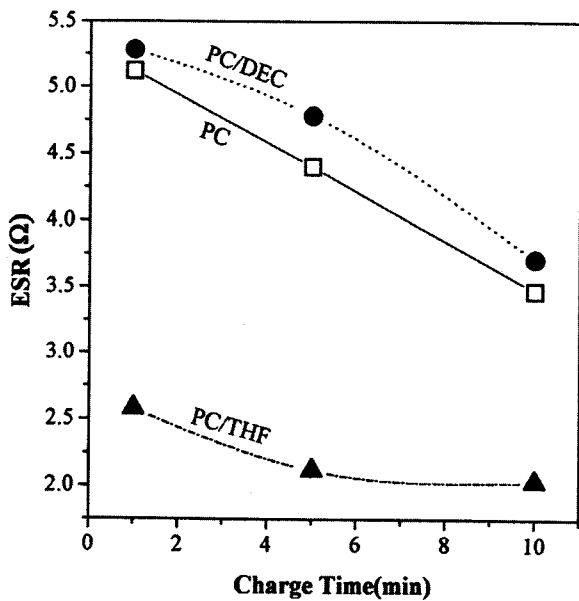


Figure 7. ESR dependencies on the charge time with 2 V constant voltage for various combined solvent systems (electrode: CH900-20, electrode area: 6.25 cm², electrolyte: 1 M-LiClO₄, discharge current: 6.25 mA).

PC의 분해가 시작되는 전압이기 때문으로 생각된다.

Figures 6과 7에 2V로 정전압 충전시의 충전시간에 따른 비축전용량과 ESR의 변화를 전해액의 용매별로 비교하여 나타내었다. PC에 DEC 또는 THF를 혼합한 경우가 PC 단독용매보다 충전시간에 관계없이 더 큰 비축전용량을 나타내며, PC와 PC/DEC의 경우는 충전시간이 길어짐에 따라, 비축전용량이 증가하나, PC/THF의 경우는 1분 정도에 거의 충전이 완료되어 충전시간이 증가함에도 불구하고 비축전용량에는 별 변화가 없어, 충전이 상당히 빠르

게 진행된다는 것을 알 수 있다. Figure 7에 나타난 것처럼 PC와 PC/DEC의 경우는 충전시간이 증가함에 따라 방전시의 ESR이 급격히 감소하나, PC/THF의 경우는, 충전시간에 관계없이 앞의 두 경우 보다 낮은 ESR을 보이며, 충전시간이 증가해도 크게 감소하지 않는다.

THF 혼합의 경우에 빠른 충전속도와 낮은 방전 ESR을 보이는 것은 THF 혼합에 의해 전해액의 점도가 낮아져서, 충방전시 이동하는 이온들이 용매의 점성 때문에 저항을 받아 이동속도가 느려지는 전기영동 효과(electrophoretic effect)가 감소했기 때문으로 생각되어진다.

Figure 8에는 방전시의 방전전류 증가에 따른 비축전용량의 의존도를 전해액의 용매별로 비교하여 나타내었다. 방전전류 밀도가 5 mA/cm²(31.25 mA)까지는 세 경우 모두 비슷한 거동을 나타내나, PC 단독용매의 경우는 5 mA/cm² 이상에서부터, PC/DEC의 경우는 10 mA/cm²(62.5 mA)을 넘어서 부터는 비축전용량이 급격히 감소하기 시작한다. PC/THF의 경우는 방전전류 밀도가 증가함에 따라 비축전용량이 서서히 감소하여, 20 mA/cm²(125 mA)의 방전에서도 최대 비축전용량(6.25 mA로 방전시의 비축전용량)의 94%를 유지하고 있어, 비축전용량이 방전전류의 세기에 큰 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다. 이렇게 방전전류가 증가함에 따라 비축전용량이 감소하는 것은 모든 EDLC의 공통된 특징으로, 방전 초기에 방전전류 증가에 따른 겔보기 전압강하의 증가와 방전전류가 커질수록 전해질 이온들의 이동속도가 미처 못 따라가는 현상, 즉 이온의 확산속도가 율속단계(rate determining step)가 되기 때문에 일어나는 현상으로 알려져 있으며[7], 최대 비축전용량이 50%로 감소하는 방전전류치가 EDLC의 최대 방전전류가 된다[8].

이와 같이 혼합용매에서 특히 THF를 혼합한 경우, 큰 비축전용량과 빠른 충전속도, 그리고 낮은 ESR 및 방전전류에 대한 높은 비축전용량 유지성(최대 방전전류의 증가) 등의 우수한 충방전 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 이것은 부용매 혼합이 전해액의 점도저하 및 적절한 donicity를 조절하여 용매화(solvation)된 이온의 적합한 반경을 형성시킬 수 있으므로, 이온 해리도 및 이온의

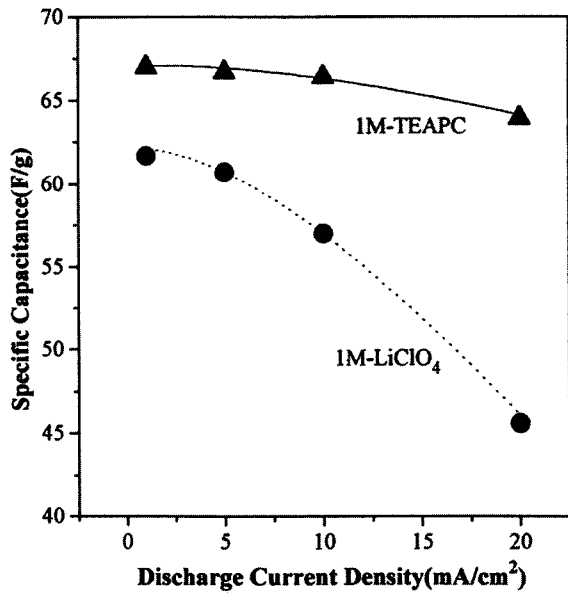


Figure 9. Specific capacitance dependencies on the discharge current for 1 M-LiClO₄/PC and 1M-TEAPC/PC electrolyte systems (electrode: CH900-20, electrode area: 6.25 cm², charge current: 6.25 mA to 2 V).

이동도(mobility)와 순환효율을 높여 전기전도도의 증가를 가져오기 때문에 사료된다.

3.3 전해질종에 따른 충방전 특성

Figure 9에 1M-LiClO₄/PC와 1 M-TEAPC/PC로 전해질을 달리 했을 때의 정전류 충전시의 충전전류 변화(1~20 mA/cm²)에 대한 비축전용량의 의존도를 나타내었다. LiClO₄을 전해질로 사용한 경우는 충전전류가 증가함에 따라 비축전용량이 급격하게 감소하는 경향을 나타낸다. 한편, TEAPC을 전해질로 사용한 경우는 LiClO₄ 전해질 보다 큰 비축전용량을 나타내며, 충전전류가 증가함에 따라 비축전용량이 약간은 감소하나 LiClO₄ 전해질에 비해 커다란 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다.

LiClO₄ 전해질과 같이 방전전류의 증가에 따른 급격한 축전용량의 저하는 전극의 자체저항이 커지거나, 전극과 집전체의 접촉저항이 큰 경우 또는 전해액의 전기전도도가 낮은 경우에 방전전류가 증가함에 따라 방전초기에 전압강하 폭도 커지게 된다. 큰 폭의 전압강하 후에는 남아있는 전류별로 없기 때문에, 짧은 시간 내에 방전이 되어버려 축전용량의 급격히 감소를 초래하는 것으로 알려져 있다[7,8]. 그러나 방전전류가 증가해도 Figure 10에서 처럼 내부저항에는 커다란 변화가 없는 것은 강화된 전압을 방전전류로 나누어 계산하기 때문에 전압강하가 커져도 증가된 방전전류로 나누어 버리기 때문에 축전용량은 급격히 감소해도 내부저항은 어느정도 일정하게 나타나게 된다. 따라서 Figure 10에서 알 수 있듯이 TEAPC의 낮은 내부저항 즉, Table 2에 나타난 것처럼 TEAPC의 높은 이온전도도가 용량발현에 큰 기여를 하고 있음을 알 수 있다.

Figure 11에 2.0 V로 정전압 충전하여 1 mA/cm²로 정전류 방전시, 충전시간에 따른 비축전용량의 변화를 1 M-LiClO₄/PC와 1 M-TEAPC/PC 전해액을 비교하여 나타내었다. 1 M-LiClO₄의 경우는 1분 정도에도 어느 정도 충전이 이루어져 충전시간의 증가에도 불구하고 비축전용량이 크게 증가하지 않아, 충전이 빠르게 일어난다는 것을 알 수 있으나, 1 M-TEAPC 전해질의 경우에는 1분 정도의 충전시간에는 42 F/g의 낮은 비축전용량을 나타내나, 충전시간

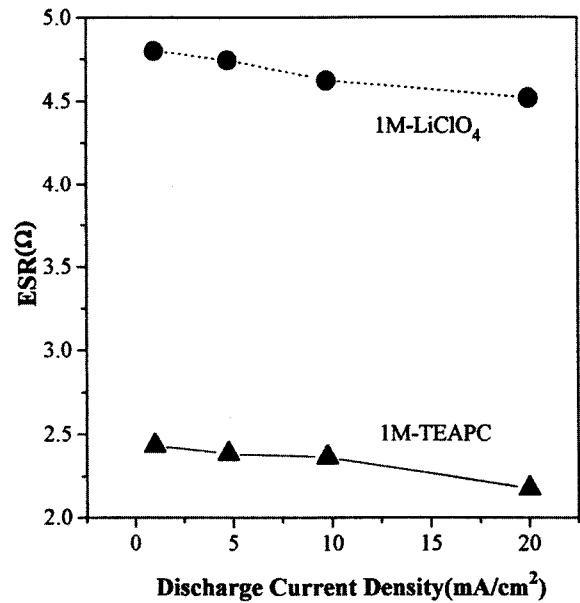


Figure 10. ESR dependencies on the discharge current for 1 M-LiClO₄/PC and 1 M-TEAPC/PC electrolyte systems (electrode: CH900-20, electrode area: 6.25 cm², charge current: 6.25 mA to 2 V).

Table 2. Electrolytic Conductivities and Limiting Molar Conductivities of Salts and Ionic Radius and Limiting Molar Conductivities of Single Ions in PC at 25 °C

Electrolyte	σ (mS/cm)	Λ_0 (Scm ² /mol)	Single ion	γ (nm)	λ_0 (Scm ² /mol)
LiClO ₄	5.6	27.35	Li ⁺	0.076	8.43
			ClO ₄ ⁻	0.237	18.93
Et ₄ NClO ₄	11.0	32.43	Et ₄ N ⁺	0.336	13.50
			ClO ₄ ⁻	0.237	18.93

σ : electrolytic conductivity, Λ_0 : limiting molar conductivity of salt, γ : ionic radius, λ_0 : limiting molar conductivity of single ion.

의 증가에 비례하여 비축전용량이 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 1 M-LiClO₄보다 충전속도가 매우 느리다는 것을 알 수 있는데, 이것은 Table 2에 나타난 것처럼 TEAPC의 양이온인 Et₄N⁺의 이온반경이 0.336 nm로 LiClO₄의 양이온인 Li⁺보다 4.5배 정도 크기 때문에 이온의 확산속도의 저하, 즉 전기이중층 형성 속도가 느리기 때문으로 생각된다. 그러나 Figure 12에 나타난 것처럼 2.0 V까지 충전후 1.0 V까지 자기방전되는 시간은 1 M-LiClO₄이 5700초 1 M-TEAPC이 40000초로 자기방전 특성은 TEAPC가 LiClO₄보다 월등히 우수하다는 것을 알 수 있다. TEAPC도 LiClO₄의 경우 처럼 DEC 또는 THF 등의 용매혼합에 의해서 충전시간을 단축시킬 수 있을 것으로 예상되었으나, TEAPC는 DEC와 THF에 용해되지 않으므로, 비축전용량을 저하시키지 않으면서 전해액의 점도를 낮출수 있는 다른 유기용매를 찾아야 할 것으로 사료된다.

이온의 크기 및 전기전도도와 같은 전해질종의 물성과 전해액의 조성 및 분극성 전극으로 사용되는 탄소재료의 물성들은 서로 서로 맞물려 EDLC의 비축전용량, ESR, 충방전 속도, 최대 방전전류 및 자기방전 특성 등의 모든 성능면에서 많은 영향을 주게 되므로,

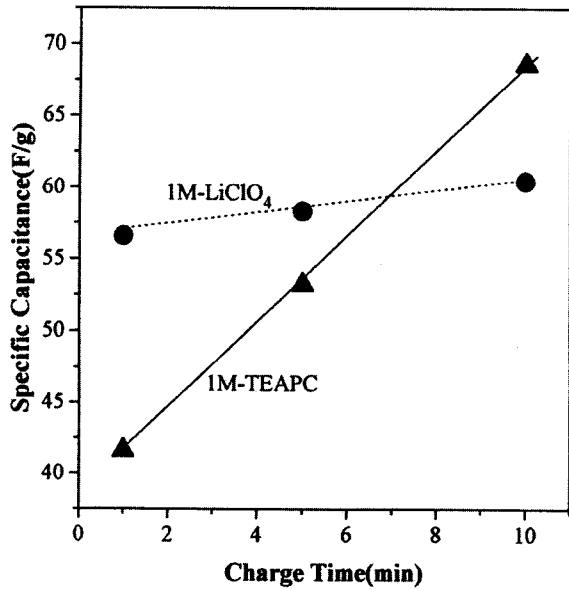


Figure 11. Specific capacitance dependencies on the charge time with 2 V constant voltage for 1 M-LiClO₄/PC and 1 M-TEAPC/PC electrolyte systems (electrode: CH900-20, electrode area: 6.25 cm², discharge current: 6.25 mA).

각의 성분에 대해서 종합적인 설계가 되어야 우수한 성능의 초고용량 캐패시터가 제작가능 할 것이다.

4. 결 론

유기 전해질과 ACF를 분극성 전극으로 이용한 전기이중층 캐패시터의 충방전 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 유기성 전해질의 경우는 이온의 크기가 수용성 전해질 보다 훨씬 크기 때문에 탄소전극의 세공크기에 많은 영향을 받으며, 용량을 발현할 수 있는 유효세공의 크기가 수용성 전해질을 사용하는 활성탄소섬유 전극의 경우보다도 더 커야한다는 것을 알 수 있다.
- 2) 전기이중층 캐패시터에 있어서의 유기성 전해액의 적정 사용 전압은 2.5 V 정도로 사료되며, 혼합용매를 이용한 전해액의 조성은 큰 비축전용량, 빠른 충전속도, 낮은 ESR 및 최대 방전전류의 증가 등의 우수한 충방전 특성을 나타낸다.
- 3) LiClO₄과 TEAPC로 전해질종을 달리한 충방전 특성실험 결과, TEAPC의 높은 전기전도도가 용량발현 및 자가방전 특성에 큰 기여를 하고 있음을 알 수 있었고, 전해질 이온의 크기는 충전속도에 많은 영향을 미치는 것을 알 수 있어, 전해질종의 선택은 이온의 크기 및 전도도, 이온 이동도 등의 복합적인 특성을 검토후, 선정해야 할 것이다.

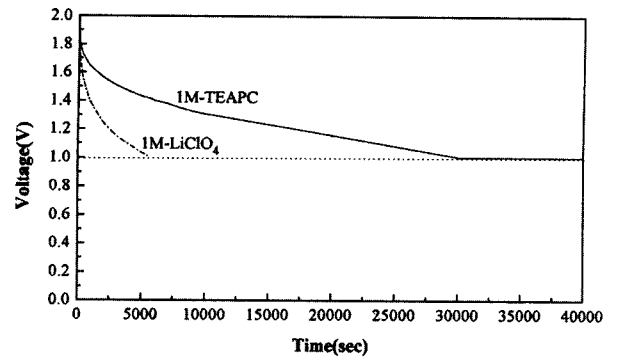


Figure 12. Self-discharge characteristics of 1 M-LiClO₄/PC and 1 M-TEAPC/PC electrolyte systems (electrode: CH900-20, electrode area: 6.25 cm², charge current: 6.25 mA to 2 V).

참 고 문 헌

1. K. C. Liu and M. A. Anderson, in *Proc. Intern. Symp. on Electrochemical Capacitors*, F. D. Delinckand M. Tomkiewicz (eds.), p. 97-108, Chicago (1996).
2. B. E. Conway, in *Proc. Intern. Symp. on Fundamentals and applications of Electrochemical Capacitors*, p. 175, Quebec (1997).
3. D. Zogbi, in *Proc. 6th Intern. Symp. on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, pp. 350-360, Florida, USA (1996).
4. 김중휘, 안계혁, 김정덕, 김태환, 공업화학, 투고중 (1998).
5. S. T. Mayer, R. W. Pekala, and J. L. Kaschmitter, *J. Electrochem. Soc.*, **2**, 446 (1993).
6. G. E. Blomgren, "Lithium Batteries", ed. J. P. Gabano, 13, Academic Press, New York (1983).
7. T. Saito, J. Tabuchi, Y. Kibi, and K. Sato, *NEC技報*, **46**, 89 (1993).
8. T. Saito, Y. Kibi, M. Kurata, and Y. Yokono, *NEC技報*, **47**, 91 (1994).
9. 遠藤守信, 牛尾洋介, 第23會 日本炭素材料學會 年會要旨集, 320 (1996).
10. I. Tanahashi, A. Yoshida, and A. Nishino, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3052 (1990).
11. 吉田沼彦, 電氣化學(Denkikagaku), **66**, 884 (1998).
12. A. Yoshida, I. Tanahashi, and A. Nishino, *IEEE Trans., CHMT-10*, 100 (1987).
13. H. Tamai, T. Kakii, Y. Hirota, T. Kumamoto, and H. Yasuda, *Chem. Mater.*, **8**, 454 (1996).
14. R. Torregrosa, J. M. Martin, and M. C. Mittelmeijer, *Carbon*, **35**, 447 (1997).