

Poly(vinyl alcohol)과 KOH로 제조된 고체 전해질 필름에서 electrochemical double layer capacitors 특성

염철기, 권재성, 박장우, 김상헌, 박정호, 고장면*
한밭대학교 응용화학생명공학부
(jmko@hanbat.ac.kr*)

Solid electrolyte composite films consisting of poly(vinyl alcohol) and KOH for electrochemical double layer capacitors

Chul Gi Yeom, Jae Sung kwon, Jang Woo Park, Sang Hern Kim, Jung Ho Park, Jang Myoun Ko*
Division of Applied Chemistry and Biotechnology, Hanbat National University
(jmko@hanbat.ac.kr*)

1. 서 론

최근들어 환경 오염에 대한 문제성이 심화되면서 이에 따른 영향으로 과학기술의 발전 동향도 '녹색 발전기술'의 향상에 많은 노력을 쏟고 있다. 21세기 새로운 청정 에너지 시스템의 하나로 electrochemical double layer capacitors(EDLCs)의 발전방향도 전해액의 누액에 의한 환경오염과 사고를 피하기 위해 액상형 전해질에서 고체형 전해질로의 전환을 위해 많은 노력들이 이루어지고 있다[1].

EDLCs는 음극, 양극, 전해질 등으로 이뤄진 간단한 구조로 구성되어 있고, 화학 안정성이 우수하고, 제조 공정이 간단하며, 저렴한 가격과 대체적으로 고온에서 이온전도도 및 함수율 등의 기능이 잘 유지되는 장점을 가지고 있다[2]. 그러나 액체형 전해질에 비해서 슈퍼 캐패시터로서의 용량 및 이온전도도 등 기능이 저하되는 단점을 가지고 있어 이런 단점을 개선한 새로운 고체 고분자 전해질 막을 제조하기 위한 연구가 활발히 진행되어지고 있다.

본 연구에서는 고체 고분자 전해질로 poly(vinyl alcohol)(PVA)에 KOH를 혼합하여 solid polymer electrolyte(SPE)를 만든 후 EDLCs를 제조하고 이에 따른 전기 화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 고체 고분자 전해질 필름의 제조

본 실험에서 사용한 시약으로는 PVA(Mw:146,000-186,000;Sigma Aldrich.)와 KOH(DC chemical.)을 사용하였다. 플라스크에 0.4 g의 PVA와 4 mL의 증류수를 넣은 후 90 °C에서 2시간이 이상 교반시켜 주었고 또 다른 플라스크에 0.6 g의 KOH와 1 mL의 증류수를 넣어 교반시킨 용액을 PVA가 녹아있는 플라스크에 넣어준 후 상온에서 3시간 이상 교반시켜 주었다. 완전히 섞인 용액을 닥터 블레이드를 사용하여 2x2 cm² 크기의 0.1 cm의 두께로 테프론 위에 일정하게 캐스팅 후 상온에서 6시간 이상 건조

하였다[3]. 상온건조된 전해질막은 진공 건조기에서 50°C를 유지하며 12시간 정도 진공건조시켜 고체 고분자 전해질 필름이 완성하였다.

2.2 Carbon electrodes의 준비

EDLC 전극으로는 비표면적이 2000 m²/g인 활성탄소 MSP-20과 도전제로 Super-P와 CNF(Amotech, Korea)를 수계바인더인 CMC-SBR(critical micelle concentration 3 wt.%, styrene butadien rubber 2 wt.%)를 첨가하고 Al foil에 1x1 cm²로 활물질층을 코팅하여 사용하였다.

2.3 셀 제조

셀 제조과정으로는 준비된 고체 고분자 전해질 필름을 두 개의 EDLC 전극 사이에 샌드위치 시킨 후 알루미늄 파우치로 밀봉하여 셀을 제조한 후 전극과의 접촉성을 높이기 위해 60°C에서 5분간 압착한 후 실험에 사용하였다.[4]

2.3 전기화학적 특성분석

고체 고분자 전해질 필름으로 제작한 완성된 셀을 EG&G potentiostat/galvanostat (Model 273A)를 이용하여 cyclic voltammetry(CV)를 0 ~ 1.25 V 영역에서 다양한 주사속도로 비용량을 측정하였으며 임피던스 FRA(frequency response analysis) 또한 Auto Lab(PGSTAT100)로 10 mHz ~ 100 kHz의 주파수 범위에서 10 mV의 진폭으로 측정하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1(a)는 두께변화에 따른 이온전도도를 임피던스 측정을 통해 Nyquist Plot 그래프를 얻은 그림이다. 측정된 필름의 두께는 0.05 cm, 0.065 cm, 0.07 cm로 Nyquist에서 찍혀진 처음 값은 전해질과 관련된 저항이므로 이로 인해 얻어진 이온전도도 값은 0.207, 0.195, 0.088 S/cm로 Fig. 1(b)각각 나타내었다. 측정 결과 고체 고분자 전해질 필름의 두께가 두꺼워짐에 따라서 이온전도도 값이 떨어지는 것을 확인할 수 있다.

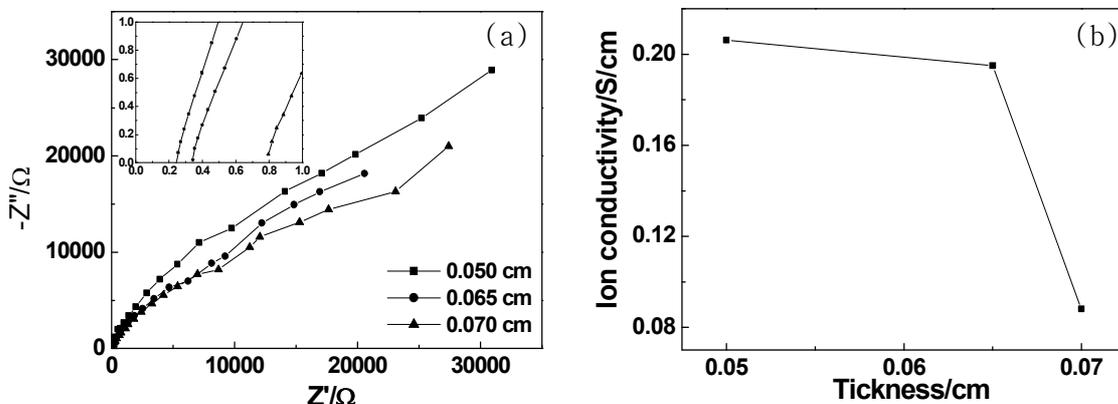


Fig. 1. Impedance spectra for EDLCs and ion conductivity of tickness.

Fig. 2는 고분자 전해질을 사용하여 EDLC에서의 성능을 확인하기 위하여 CV를 사용해 다양한 주사속도로 전기화학적 특성을 조사하였다. CV 측정 결과 0 ~ 1.25 V의 전위창에서도 상당히 안정하고 가역적인 CV를 얻을 수 있었으며 전위주사속도 5 mV/s에서 17.6 F/g의 비용량을 얻을 수 있었다.

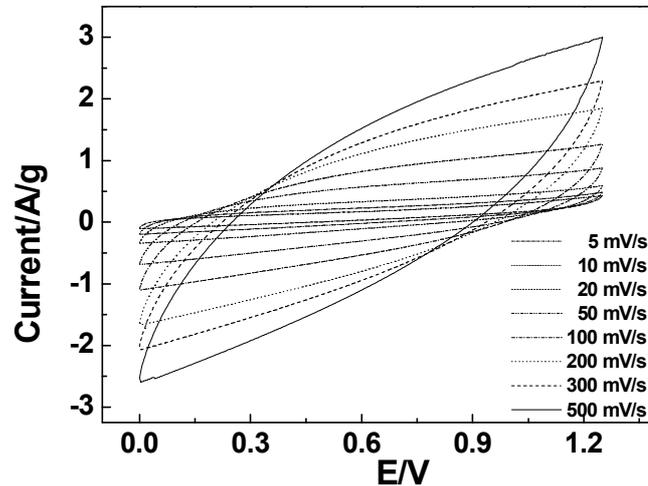


Fig. 2. Cyclic voltammograms of EDLC in polymer electrolyte as a function of scan rate.

Fig. 3는 제작된 EDLC를 Auto Lab(PGSTAT100)을 이용하여 나타낸 Nyquist plot과 Bode plot을 나타낸 그림이다. 고체 고분자 전해질의 임피던스 및 이온전도도 측정을 수행하여 Fig. 3과 같이 나타내었다. 작업 이온인 $[K]^+$ 의 농도에 따른 저항 및 이온전도도는 $[K]^+$ 의 이온 농도가 낮으면 전해질의 확산 계수가 낮아 전도성이 낮고 농도가 높으며 오히려 $[K]^+$ 이온끼리 부딪혀 저항으로 작용하였음을 알 수 있었다[5]. 이에 따라서 $[K]^+$ 의 농도는 1 M을 기준으로 제조 하였다. Nyquist에서 알 수 있듯이 전해질의 이온전도도와 관련된 저항값이 2.0 Ω 으로 나타내어졌다.

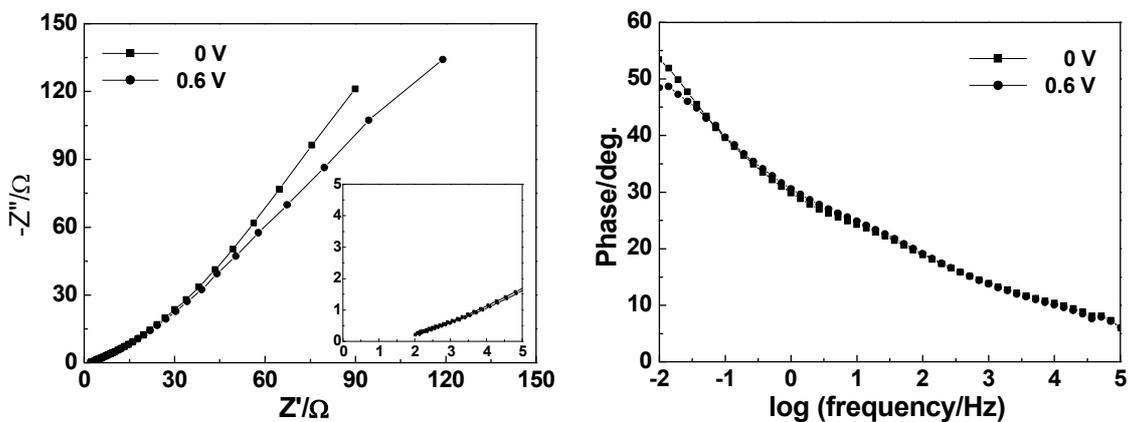


Fig. 3. Impedance spectra for solid electrolyte composite films EDLCs.
(a) Nyquist Plot, (b) Bode Plot

4. 결 론

고체 고분자 전해질 필름은 PVA와 KOH에 의해 제조 되었으며, 활성탄소 MSP-20을 사용하여 만든 EDLC전극을 사용하여 폴셀을 만든 후 슈퍼 캐패시터로서의 전기화학적 특성을 CV와 임피던스를 이용하여 조사하였다. PVA와 KOH가 혼합된 고체 전해질 막에서 생성된 막의 두께가 작을수록 높은 이온전도도 특성을 나타내었으며 특히 0.05 cm의 두께에서는 0.207 S/cm의 높은 이온전도도를 보였다. 또한 CV분석결과 전위주사 속도 5 mV/s에서의 비용량은 17.6 F/g을 가졌다. Impedance spectroscopy결과 또한 Rct값이 2.0 Ω 으로 비교적 낮게 측정되었다. 이로써 비용량을 보다 높일 수 있다면 액체형 전해질 EDLC에 비해 보다 성능이 우수하고 친환경적인 고체형 전해질로의 가능성을 나타내었다.

참고문헌

1. Yang C.C, Hsu S.T, Chien. W.C,. "All solid-state electric double-layer capacitors based on alkaline polyvinyl alcohol polymer electrolytes", *J. Power Sources.*, **152**, 303-310(2005).
2. Lewandowski A, Skorupska K, Malinska J,. "Novel poly(vinyl alcohol)-KOH-H₂O alkaline polymer electrolyte", *Solid State Ionics.*, **133**, 265-271(2000).
3. Kumar M.A, Bhat D.K,. "Polyvinyl alcohol-polystyrene sulphonic acid blend electrolyte for supercapacitor application", *Physica B.*, **404**, 1143-1147(2009).
4. Yang C.C, Hsu S.T, Chien. W.C,. "Study of ionic transport properties of alkaline poly(vinyl) alcohol-based polymer electrolytes", *Materials Chemistry and Physics.*, **92**, 251-255(2005).
5. Oh K.H, Kim H.J, Choi W.K, Pack S.G., "Development of EDLC using aqueous polymeric gel electrolyte", *Materials Chemistry and Physics*, *The Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers.*, 581-584, (2001)