Poly(ethylene glycol) diacrylate를 포함한 유기 겔 전해질의 전기화학적 특성

박선화, 이승현[1], 김동수[1], 김종휘[2], 이용민, 고장면*
한밭대학교 응용화학생명공학부
[1]한국기계연구원
[2]한국에너지기술연구원
(jmko@hanbat.ac.kr*)

Supercapacitor properties of an actvated carbon electrode in the gel-electrolyte containing poly(ethylen glycol) diacrylate

Seon Hwa Park, Seung Hyun Lee[1], Dong Soo Kim[1], Jong Huy Kim[2], Yong Min Lee, Jang Myoun Ko*
Division of Applied Chemistry and Biotechnology, Hanbat National University
[1]Korea Institute of Machinery & Materials(KIMM)
[2]Korea Institute of Energy Research(KIER)
(jmko@hanbat.ac.kr*)

1. 서 론

최근 널리 보급되고 있는 휴대용 전자기기들의 소형화, 경량화 및 고성능화 경향에 따라 이들에 적용되는 초고용량 커패시터에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 연구들의 일환으로 고분자 전해질은 기존의 액체 전해액을 사용하지 않음으로써, 누액이 없고 적층에 따른 대용량화가 용이하다는 장점으로 많은 관심을 받고 있다[1]. 1990년대 이후 값이 싸고, 쉽게 제조가 가능하며 10^{-3} S/cm 이상의 이온 전도도를 가지는 겔형의 고분자 전해질이 개발되기 시작하였다. 겔형의 고분자 전해질은 고분자가 전해질의 지지체 역할을 하고, 가소제에 의해 염이 해리되어 이온이 이동되는 시스템으로, 액체 전해질의 함유로 이온의 이동도가 증가하여 이온 전도도가 높게 나타나는 특성을 가지고 있다. 특히 poly(ehtylene glycol)diacrylate (PEGDA)와 PAN을 기지 수지로 사용하고 ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC)를 가소제로 사용하여 약 1.7×10^{-3} S/cm의 이온 전도도를 나타낸다고 보고하는 등의 많은 연구가 진행되었다[2].

따라서, 본 연구는 이러한 특징들을 고려하여 유기 용매인 propylene carbonate(PC)에 tetraethylammonium-tetrafluoroborate($TEABF_4$)을 용해시킨 후 고분자 단량체인 poly(ethylene-glycol) diacrylate(PEGDA)를 사용하여 겔 전해질을 제조하고 EDLC에 적용하여 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실 험

2.1 겔 전해질의 제조

유기 전해질 1 M $TEABF_4$/PC에 PEGDA를 5 ~ 7 wt.%의 비율에 따라 첨가하여 겔 전해질을 제조하였다. 개시제인 Benzoyl peroxide는 첨가한 PEGDA의 3 wt.%에

해당되는 양을 사용하였다. PEGDA가 첨가된 액체 전해질은 80~85℃로 30분 동안 가열하여 겔 상태의 전해질로 전환시켰다.

2.2 Cell 조립

분리막으로 사용하는 Rayon은 2x2 cm^2로 재단하여, 용액상태인 1 M $TEABF_4$/PC에 PEGDA를 각각 5, 6, 7 wt.% 비율로 개시제와 함께 용해시킨 전해액에 충분히 함침시켜 준비 하였다. 대칭형태의 EDLC 전극사이에 미리 준비한 각각의 분리막을 샌드위치형태로 삽입하고, 알루미늄 파우치로 밀봉하여 cell을 제조 하였다. PEGDA 5, 6, 7 wt.%가 포함되어있는 cell은 80~85 ℃에서 30분간 가열하여 용액 상태의 전해액을 겔 전해액의 형태로 전환시켰다.

2.3 전기화학적 특성분석

제조한 cell은 cyclic voltammetry(CV)를 통해 0 ~ 2.75 V의 전위 영역에서 주사속도 20, 50, 100, 200, 400 mV/s에 따라 나타나는 전기화학적인 특성을 조사하였다. 또한 impedance spectroscopy를 이용하여 100 kHz에서 10 mHz 의 주파수 범위로 1.4 V 전위를 가해 제조된 cell 내부 저항 및 전해질의 이온 전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1은 PEGDA 함량에 따른 1 M $TEMABF_4$/PC 전해질의 이온 전도도를 측정한 그래프이다. 1 M $TEMABF_4$/PC 액체 전해질에 첨가되는 PEGDA의 비율이 5 wt.% 이상일 때부터 겔화가 진행 되는 현상이 나타났다. PEGDA가 첨가되지 않은 액체 전해질의 이온 전도도는 2.64 x 10^{-2} Scm^{-1}이었으며, PEGDA를 첨가하는 비율이 5, 6, 7 wt.%로 증가될수록 나타나는 이온 전도도는 각각 2.43 x 10^{-2}, 2.39 x 10^{-2}, 2.02 x 10^{-2} Scm^{-1}로 점차 감소하였다. 이는 PEGDA의 비율이 증가함에 따라 더 많은 고분자화가 진행됨으로써, 전해질의 점도가 증가하게 되어 이온 전도도가 감소되는 것으로 해석된다. 그러나 이온 전도도의 감소되는 폭이 크지 않기 때문에 액체 전해질과의 특성 차이는 적을 것으로 판단된다.

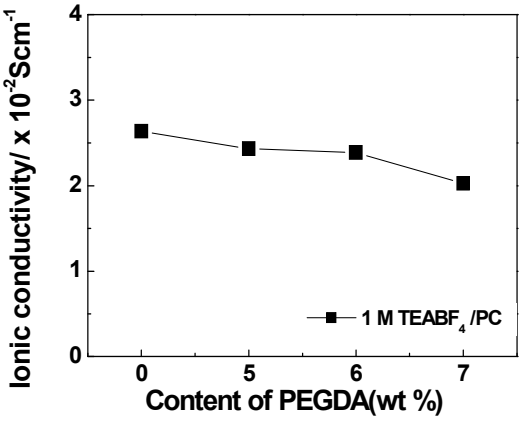

Fig. 1 Ionic conductivities of gel electrolytes containing different content of PEGDA.

Fig. 2는 1 M $TEABF_4$/PC 전해질에 첨가된 PEGDA 함량에 따라 제조한 EDLC cell의 CV을 나타낸 그림이다. Fig. 2(a)는 PEGDA를 첨가 하지 않은 1 M $TEABF_4$/PC 액체 전해질의 CV이며, 나머지 (b), (c), (d)는 각각 PEGDA 5, 6, 7 wt.%가 첨가된 겔 전해질의 CV이다. Fig. 1에서 설명한 것과 같이 전해질의 이온 전도도 경향에 따라 나타나는 전류 밀도의 크기가 점차 감소되었으나, PEGDA가 5 wt.% 첨가된 (b)의 경우, PEGDA를 첨가하지 않은 (a)와 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

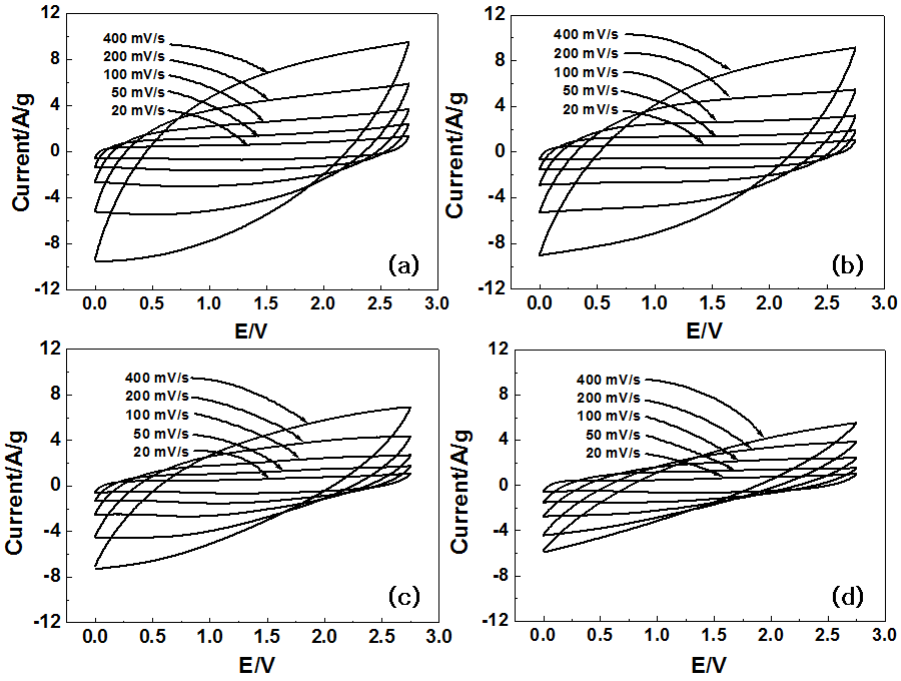

Fig. 2 Cyclic voltamograms of EDLC fabricated in 1 M $TEABF_4$/PC electrolyte containing PEGDA (a) 0 wt.% (b) 5 wt.% (c) 6 wt.% (d) 7 wt.%

Fig. 2를 바탕으로 계산한 주사속도에 따른 비용량은 Fig. 3에 나타내었다. 주사속도 20 mV/s일 때, PEGDA가 첨가 되지 않은 액체 전해질은 36.4 F/g의 비용량을 나타내었으며, PEGDA 5, 6, 7 wt.%가 포함된 겔 전해질의 비용량은 각각 34.1, 31.9, 31.7 F/g이었다. 특히, PEGDA의 함량이 6 wt.% 이상 일 경우, 주사속도가 증가 할수록 비용량이 큰 폭으로 감소하는 것을 확인 할 수 있다.

Fig. 4는 1 M $TEABF_4$/PC 전해질에 첨가된 PEGDA 함량에 따라 제조한 EDLC cell의 impedance spectra이다. 여기서 PEGDA가 5 wt.% 첨가된 겔 전해질은 6, 7 wt.% 겔 전해질과는 달리 용액 저항(Rs) 및 전하 전달 저항(Rct), 전해질과 전극사이의 계면 저항이 액체 전해질과 비슷한 특성이 나타나는 것을 확인 할 수 있다.

4. 결 론

겔 전해질은 1 M $TEABF_4$/PC, PEGDA, benzoly peroxide에 의해 제조 되었으며, 대칭형태의 EDLC에 적용하여 나타나는 전기화학적 특성을 CV와 impedance를 통해 조사하였다. 1 M $TEABF_4$/PC에 첨가된 PEGDA가 5 wt.% 일 때 액체 전해질에 비하여 크게 뒤떨어지지 않았으며, 20 mV/s의 주사속도에서 31.5 F/g의 비용량을 나타내었다.

이러한 결과를 토대로, 겔형 고분자 전해질은 EDLC에 충분히 적용 가능한 특성을 나타낸다고 할 수 있다.

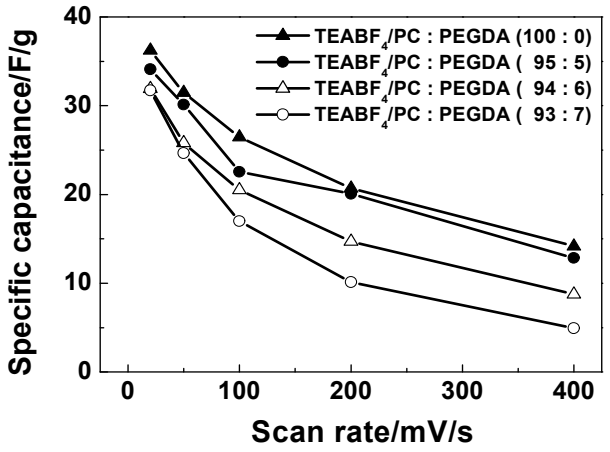

Fig. 3 Specific capacitance values as a function of scan rate.

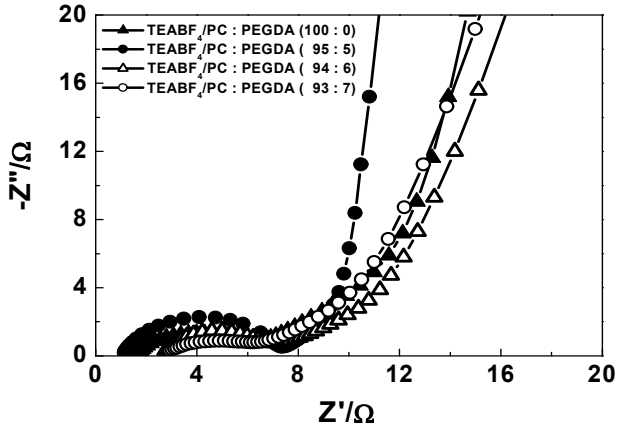

Fig. 4 Niquist impedance plots for the liquid electrolyte and gel electrolytes.

참고문헌

1. Kumar, M. S., Bhat, K., "Polyvinyl alcohol-polystyrene sulphonic acid blend electrolyte for supercapacitorapplication", *Physica B*, **404** 1143-1147(2009).

2. Tien, C. P., Teng, H., "Efficient ion transport in activated carbon capacitors assembled with gelld polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) cured with poly(proplyene oxide) diamines", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,* **40** 452-456(2009).