



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

박사학위논문

EDLC용 전해액내 알루미늄
집전체의 전기화학적 특성 분석 및
성능 향상을 위한 연구



한 성 대 학 교 일 반 대 학 원

스마트융합컨설팅학과

스마트융합컨설팅 전공

이 문 수

박사학위논문
지도교수 김승천

EDLC용 전해액내 알루미늄
집전체의 전기화학적 특성 분석 및
성능 향상을 위한 연구

Electrochemical characteristics analysis and
performance improvement of Al current collector
in EDLC electrolyte



HANSUNG
UNIVERSITY

2018년 6월 일

한 성 대 학 교 일 반 대 학 원

스마트융합건설팅학과

스마트융합건설팅 전공

이 문 수

박사학위논문
지도교수 김승천

EDLC용 전해액내 알루미늄
집전체의 전기화학적 특성 분석 및
성능 향상을 위한 연구

Electrochemical characteristics analysis and
performance improvement of Al current collector
in EDLC electrolyte

위 논문을 건설팅학 박사학위 논문으로
제출함

2018년 6월 일

한성대학교 일반대학원

스마트융합건설팅학과

스마트융합건설팅 전공

이 문 수

이문수의 컨설팅학 박사학위논문을 인준함

2018년 6월 일



심사위원장 _____(인)
심 사 위 원 _____(인)

심 사 위 원 _____(인)

심 사 위 원 _____(인)

심 사 위 원 _____(인)

국 문 초 록

EDLC용 전해액내 알루미늄 집전체의 전기화학적 특성 분석 및 성능 향상을 위한 연구

한 성 대 학 교 대 학 원
스 마 트 융 합 컨 설 팅 학 과
스 마 트 융 합 컨 설 팅 전 공
이 문 수

EDLC용 알루미늄 집전체의 열화를 분석하기 위한 전극 활물질의 제거 방법을 수립하였고, EDLC용 유기 전해액인 1M TEABF₄/ACN 내에서 다양한 종류의 알루미늄에 대한 전기화학적 특성을 조사하였다. 그 결과 순도가 높을수록 용량이 낮을수록 내전압이 높을수록 알루미늄의 전기화학적 안정성은 높은 것으로 나타났다. 알루미늄의 전기화학적 안정성의 차이 의한 셀 내 가스 생성량에 차이가 발생할 수 있을 것이라는 예측을 가스 발생 실험을 통해 실증하였고, 그 결과 저순도 에칭박 > 저순도 화성박 > 상용 고순도 집전체 > 저용량 고순도 집전체의 순으로 가스의 생성량의 차이를 확인하였다.

알루미늄 집전체가 전해액에 의해서 부식이 되는 메커니즘을 조사하기 위해 집전체 표면을 XPS로 분석 하였고, 그 결과 알루미늄 표면이 F⁻ 음이온과의 부식 반응에 의해 Al-F 형태의 부동태 산화막을 형성시키는 것을 확인하였다. 가스 발생 실험을 통하여 전해액과 반응한 알루미늄 집전체의 양을 구하고, 이 반응에 의해 생성될 수 있는 H₂ 가스의 양을 화학 양론적으로 계산

한 결과, 알루미늄 집전체가 전해액과의 사이에서 일으키는 부식 반응이 음극에서의 H_2 가스의 생성과 직접적인 연관성을 가지고 있다는 것을 밝혀내어 EDLC내 고장모드 중 하나인 가스 생성 메커니즘을 새롭게 정립하였다. 그리고 이상과 같은 실험 결과들을 바탕으로 저순도 에칭박의 전기화학적 안정성을 향상시킨 개질 화성박을 집전체로서 적용한 EDLC 셀의 고온 부하 테스트 결과, 셀의 전기화학적 안정성도 개선되었음을 확인하여 저가의 저순도 에칭박을 EDLC용 집전체로서 사용할 수 있는 방법을 수립하였다.

【주요어】 EDLC, 가스, 열화, 알루미늄, 집전체, 부식, 산화, 전해액, TEABF₄, ACN, 초고용량 커패시터, 슈퍼커패시터



목 차

I. 서 론	1
1.1 연구의 배경	1
1.2 연구의 목적 및 방법	4
II. 선행 연구	8
2.1 전기화학 커패시터	8
2.1.1 전기화학 커패시터의 정의와 특성	8
2.1.2 EDLC의 작동 원리	12
2.2 에너지 저장 장치용 집전체	22
2.2.1 에너지 저장 장치용 집전체의 정의와 특성	22
2.2.2 알루미늄 집전체의 종류와 용도	52
2.3 유기 전해액내 알루미늄 집전체의 양극 산화 거동	82
2.3.1 LIB용 전해액 및 염의 종류에 따른 거동	92
2.3.2 LIB용 전해액내 알루미늄 집전체의 특성에 따른 전기화학적 안정성	63
2.4 EDLC 성능 열화의 원인	44
2.4.1 EDLC용 전해액과 활성탄간의 반응	44
2.4.2 EDLC용 전해액과 알루미늄 집전체간의 반응	45
III. 전극의 전처리 방법이 알루미늄 집전체에 미치는 영향	60
3.1 실험 방법	60
3.2 실험 결과	63
3.3 요약 및 고찰	71
IV. EDLC용 전해액내 알루미늄 집전체의 전기화학적 특성	72
4.1 실험 방법	73
4.2 실험 결과	78
4.3 요약 및 고찰	88

V. 알루미늄 집전체의 열화 Mechanism 및 전기화학적 특성 개선	90
5.1 실험 방법	98
5.2 실험 결과	98
5.3 요약 및 고찰	145
VI. 결론 및 고찰	146
6.1 결론	146
6.2 고찰	148
참 고 문 헌	149
ABSTRACT	167



표 목 차

[표 2-1] 기존 커패시터와 EDLC 및 배터리의 특성 비교	11
[표 2-2] 배터리와 EDLC의 작동 원리에 따른 특징 비교	51
[표 2-3] 금속 및 합금의 전기 저항 (실온)과 밀도	32
[표 2-4] 벨브 메탈의 유기 전해질 음이온에 대한 반응 형태	42
[표 2-5] 알루미늄 종류에 따른 순도 및 용도	62
[표 3-1] [그림 3-1]에 대한 XPS 스펙트럼의 강도 (Intensity)	86
[표 3-2] [그림 3-2]에 대한 화학 성분 비	96
[표 4-1] 에칭박의 화학 성분 규격	47
[표 4-2] 에칭박의 특성 및 호칭	57
[표 4-3] 화성박의 특성 및 호칭	67
[표 4-4] 화성박들의 첫 번째 분극 사이클 후 타펠 곡선으로 부터 얻어진 부식 파라미터	85
[표 5-1] [그림 5-9]에서 검출된 원소들의 Intensity	301
[표 5-2] XPS 깊이 스펙트럼에서의 집전체 최상위 표면에 대한 원자들에 대한 질량 구성 비율	103

그 립 목 차

[그림 2-1] 커패시터의 종류에 따른 일반적 분류	8
[그림 2-2] 에너지 저장 장치들의 에너지 밀도에 대한 출력밀도 그래프	10
[그림 2-3] LIB의 작동 원리	31
[그림 2-4] EDLC의 작동 원리	4
[그림 2-5] 전극의 전하 분포와 전위 변화	9
[그림 2-6] 산화 전압에 따른 벨브 메탈의 접촉 저항	52
[그림 2-7] 두 가지 다른 전해액내 사이클 후의 알루미늄 표면 SEM	13
[그림 2-8] 두 가지 다른 전해액내 알루미늄 EIS 분석 결과	32
[그림 2-9] 1M의 LiX을 포함한 1:1 EC+DMC 용매 내에서 알루미늄의 cyclic voltammetry	33
[그림 2-10] 1M의 LiX 안에서 사이클링 후 알루미늄 집전체에 대한 XPS 스펙트럼	43
[그림 2-11] 1M LiClO ₄ /(EC-DEC)와 1M LiPF ₆ /(EC-DEC) 전해액내 각기 다른 순도의 알루미늄에 대한 Chronoamperometry 그래프	3
[그림 2-12] 표면을 긁은 (scratched) 것과 긁지 않은 (unscratched) 알루미늄의 Cyclic voltammogram	38
[그림 2-13] LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ /PC 전해액내에서 표면을 긁은 알루미늄의 cyclic voltammetry를 실시하기 전과 후의 SEM 사진	8
[그림 2-14] 4.4 V vs. Li ⁺ /Li로 충전한 배터리의 OCV 곡선	93
[그림 2-15] 1M LiClO ₄ /(EC-DMC) 전해액과 전처리를 실시하지 않은 알루미늄을 집전체로 사용한 셀의 Impedance 그래프	40
[그림 2-16] 참조 전극과 대전극으로서 리튬, 작업 전극으로서 알루미늄을 사용한 전기화학적 부식 셀의 LSV 그래프	4
[그림 2-17] 1M LiClO ₄ , 1:1 EC/DMC 전해액내 알루미늄의 EIS 그래프	24
[그림 2-18] Cyclic voltammetry를 실시하는 동안 생성되는 가스 분석을 위한 셀 구조	54
[그림 2-19] 위: 1M TEABF ₄ /PC을 전해액으로 한 EDLC 셀의 cyclic voltammogram (2 cycles). Scan rate: 0.1 mV/s. 아래: 그에 상응하는 반쪽 셀 (half-cell) 전압	64
[그림 2-20] 첫 번째 사이클의 CV (제일 아래)와 동시에 online mass spectroscopy에 의해 검출된 생성 가스 신호: Scan rate 0.5 mV/s.	74
[그림 2-21] 첫 번째 사이클의 CV (제일 아래)와 동시에 online mass spectroscopy에 의해 검출된 생성 가스 신호: Scan rate 0.1 mV/s.	84
[그림 2-22] 제안된 리튬과 그래파이트 (graphite) 표면에서 PC의 환원 메커니즘	94
[그림 2-23] PC의 산화에 대한 가능한 중간체	94
[그림 2-24] 70 °C에서 전극의 열화 실험을 진행한 반응 용기	105
[그림 2-25] 가스 발생 실험에 사용된 H-형 셀의 구조	15

[그림 2-26] 전압이 인가된 H-형 셀에서 검출된 전극 별 가스의 종류와 비율	2 5
[그림 2-27] 인가된 전압에 따라 발생한 가스의 종류 및 양	3 5
[그림 2-28] 수명 테스트가 끝난 셀 내에서 부식이 진행된 알루미늄 집전체의 표면 SEM 사진	55
[그림 2-29] 열화된 알루미늄 집전체 표면에 대한 TOF-SIMS 스펙트럼	6 5
[그림 2-30] 분극 실험 후 열화된 알루미늄 집전체 표면에 대한 TOF-SIMS 스펙트럼	7 5
[그림 2-31] 열화되기 전과 후 알루미늄 집전체의 XPS Al2p에 대한 스펙트럼	8 5
[그림 3-1] 알루미늄 집전체의 표면 SEM 사진 (×300)	3 6
[그림 3-2] 테스트 후 전극의 초음파 처리 실시 후 표면 SEM 사진 (×300)	4 6
[그림 3-3] 테스트 후 전극에서 전극 활물질을 제거하여 얻은 알루미늄 집전체의 초음파 처리 시간을 다르게 한 SEM 사진 (×300)	5 6
[그림 3-4] 300 ℃, 10분 동안 열처리 후의 알루미늄 표면 SEM 사진 (×300)	6 6
[그림 3-5] 고순도 에칭박을 에탄올과 증류수로 각각 다르게 세척하고 300 ℃, 10분 동안 열 처리한 후의 알루미늄 표면 SEM 사진 (×300)	66
[그림 3-6] 테스트 전 전극을 에탄올과 증류수로 각각 다르게 세척하고 300 ℃, 10분 동안 열 처리한 후 전극 활물질을 제거한 알루미늄 표면 SEM 사진 (×300)	7 6
[그림 3-7] 세 가지 각기 다른 방법의 처리 통해 전극 물질을 제거한 후의 알루미늄 표면 XPS 스펙트럼	67
[그림 3-8] 세 가지 각기 다른 방법의 처리 통해 전극 물질을 제거한 후 알루미늄 표면의 EDS 스펙트럼	70
[그림 4-1] 에칭박의 시간에 따른 전압 인가에 의한 화성 절차	6 7
[그림 4-2] 토요 셀 (Toyo cell)의 구조	7 7
[그림 4-3] 분극 사이클에 따라 기록된 순도에 따른 에칭박들의 전압-전류 곡선	8 8
[그림 4-4] 분극 사이클에 따라 기록된 용량에 따른 에칭박들의 전압-전류 곡선	1 8
[그림 4-5] 분극 사이클에 따라 기록된 내전압에 따른 화성박들의 전압-전류 곡선	2 8
[그림 4-6] 첫 번째 분극 사이클 후 내전압에 따른 타펠 곡선	4 8
[그림 4-7] 인가전압 3.5 V에서 1M TEABF ₄ /ACN 전해액내 다양한 알루미늄들의 chronoamperometry profile	8
[그림 5-1] 가스 분석 셀의 내부 구성	49
[그림 5-2] 전체 가스 분석 시스템의 구성	49
[그림 5-3] 양극과 음극에서 발생하는 가스의 이동 분리 구조도	5 9
[그림 5-4] In situ Raman 측정을 위한 Raman 가스 분석 셀의 구조	6 9
[그림 5-5] 고온 부하 테스트 경과 시간에 따른 상용 고순도 집전체 표면의 2D 및 3D 사진 (×2774)	98
[그림 5-6] 고온 부하 테스트 경과 시간에 따른 상용 고순도 집전체 표면의 2D 및 3D 사진 (×2774)	99

[그림 5-7] 고온 부하 테스트 1500 시간 경과 후 분해된 셀과 셀 내부의 전극 사진	001
[그림 5-8] [그림 5-7] ① 지점에 대한 2D 및 3D 현미경 사진 ($\times 2774$)	101
[그림 5-9] 고온 부하 테스트 실시 전후의 상용 고순도 집전체의 표면 XPS 탐사 스펙트럼	102
[그림 5-10] 미 부식 및 부식 집전체의 표면 XPS 깊이 프로파일 (depth profile)	401
[그림 5-11] 미 부식 집전체의 O1s에 대한 XPS의 3D 및 2D 스펙트럼: 위 3D, 아래 2D	106
[그림 5-12] 미 부식 집전체의 Al2p에 대한 XPS의 3D 및 2D 스펙트럼: 위 3D, 아래 2D	107
[그림 5-13] 미 부식 집전체의 O1s와 Al2p의 표면 스펙트럼에 대한 피팅 (fitting) 분석 결과	109
[그림 5-14] 부식 집전체의 O1s에 대한 XPS의 3D 및 2D 스펙트럼: 위 3D, 아래 2D	111
[그림 5-15] 부식 집전체의 Al2p에 대한 XPS의 3D 및 2D 스펙트럼: 위 3D, 아래 2D	112
[그림 5-16] 부식 집전체의 F1s에 대한 XPS의 3D 및 2D 스펙트럼: 위 3D, 아래 2D	113
[그림 5-17] 부식 집전체의 Al2p와 F1s의 표면 스펙트럼에 대한 피팅 (fitting) 분석 결과	114
[그림 5-18] 상용 고순도 집전체를 사용한 전극으로 제작된 표준 가스 분석 셀의 시간에 따른 누적 가스 발생량	116
[그림 5-19] 저용량 고순도 집전체를 사용한 전극으로 제작된 가스 분석 셀의 시간에 따른 누적 가스 발생량	117
[그림 5-20] 저순도 에칭박을 집전체로 사용한 전극으로 제작된 가스 분석 셀의 시간에 따른 누적 가스 발생량	118
[그림 5-21] 저순도 화성박을 집전체로 사용한 전극으로 제작된 가스 분석 셀의 시간에 따른 누적 가스 발생량	119
[그림 5-22] 각기 다른 알루미늄 집전체를 사용한 전극으로 제작된 가스 분석 셀의 시간에 따른 전체 가스 발생량	120
[그림 5-23] 상용 고순도 집전체를 사용한 전극으로 제작된 표준 가스 분석 셀의 가스 발생 실험 전후 상용 고순도 집전체의 표면 2D 및 3D 사진 ($\times 555$)	2
[그림 5-24] 저순도 에칭박을 집전체로 사용한 전극으로 제작된 가스 분석 셀의 가스 발생 실험 전후 저순도 에칭박의 표면 2D 및 3D 사진 ($\times 555$)	2
[그림 5-25] 가스 분석 실험 후 알루미늄 집전체의 표면 2D 및 3D 사진 ($\times 2774$)	421
[그림 5-26] 실험 후 저순도 에칭박의 단면 SEM 사진	51
[그림 5-27] Hoffmann elimination에 의한 TEA^+Y^- 분해 반응	61

[그림 5-28] Acetamide와 그의 유도체 생성 반응	21
[그림 5-29] AC와 전해액 사이의 반응에 의해 양극에서 생성되는 가스의 종류와 생성 메커니즘 및 AC의 표면 관능기에 의해 잡혀있던 수분의 방출 (A^- : 음이온)	41
[그림 5-30] 상용 고순도 집전체를 사용한 전극으로 제작된 1020 type ED LC을 장착한 Raman 가스 분석 셀의 Raman spectrum	138
[그림 5-31] 상용 고순도 집전체를 사용한 전극으로 제작된 1020 type ED LC을 장착한 Raman 가스 분석 셀의 시간에 따른 누적 가스 발생량	139
[그림 5-32] 알루미늄 부동태 산화막의 성장 모델	141
[그림 5-33] 전왜 현상에 의해 유도된 부동태 산화막의 파괴 모델	141
[그림 5-34] 고온 부하 테스트 실시 시간에 따른 용량 변화 그래프	241
[그림 5-35] 고온 부하 테스트 실시 시간에 따른 ESR 변화 그래프	341



I. 서 론

1.1 연구의 배경

오늘날 세계적으로 전력 수요는 매우 빠르게 증가하고 있다. 이렇게 급증하고 있는 전력 수요를 충족시키기 위해 생산되는 전기 에너지는 화력, 원자력뿐만 아니라 풍력, 태양에너지 등과 같은 재생 에너지로부터 공급되지만, 전체 전기 에너지의 약 2/3인 68%는 이산화탄소의 배출을 함께 가져오는 화석 연료에 의존하고 있다.¹⁾

이산화탄소의 배출은 현 세대에서 심각한 문제로 대두된 지구의 기후 변화를 가져오는 주요 요인 중 하나이며, 이러한 기후 변화에 따른 환경 문제에 관한 인식은 이산화탄소의 배출과 관계없이 전기 에너지를 생산할 수 있는 친환경적인 신재생 에너지의 사용에 대한 요구를 확대 시키고 있다.²⁾

그러나 이러한 신재생 에너지들은 시간과 날씨에 의존하여 전기 에너지를 생산하기 때문에 연속적으로 전기 에너지를 생산하지 못한다. 따라서 시간과 날씨에 관계없이 전기 에너지를 필요할 때 사용할 수 있기 위해서는 신재생 에너지원에서 생산된 전기 에너지를 저장해 둘 수 있는 에너지 저장 장치가 반드시 필요하다. 이와 같이 신재생 에너지원들이 생산한 전기 에너지를 저장하기 위한 목적뿐만 아니라 모든 공급되는 전기 에너지의 안정화에 따른 전력 품질을 높이기 위한 목적으로도 에너지 저장 장치의 중요성에 대한 인식은 더욱 커지고 있다.³⁾⁴⁾⁵⁾

대표적인 에너지 저장 장치로는 리튬 이온 배터리 (lithium ion battery,

- 1) Yang, Z., et al. (2011). "Electrochemical Energy Storage for Green Grid". 『Chemical reviews』 , 111(5): 3577-3613.
- 2) Armand, M. et al. (2008). "Building better batteries", 『Nature』 , 451(7179): 652-657.
- 3) Chen, H., et al. (2009). "Progress in electrical energy storage system: A critical review". 『Progress in Natural Science』 , 19(3): 291-312.
- 4) Dubal, D. P., et al. (2016). "Supercapacitors: from the Leyden jar to electric busses". 『ChemTexts』 , 2(3): 13.
- 5) Dunn, B., et al. (2011). "Electrical energy storage for the grid: a battery of choices". 『Science』 , 334(6058): 928-935.

LIB) 와 함께 전극 물질의 화학적 변화 없이 전극과 전해액 사이의 정전기적 상호작용에 의해 전하를 저장하는 전기화학 이중층 커패시터 (electrochemical double layer capacitor, EDLC)가 주목을 받아왔다.⁶⁾⁷⁾

LIB는 에너지 밀도가 우수하지만, 수명이 짧고 안전성에 대한 이슈가 끊임없이 이어지고 있는 반면,⁸⁾ EDLC는 LIB와 비교할 때 넓은 작동 온도 범위,⁹⁾ 높은 출력 밀도,¹⁰⁾ 우수한 안전성¹¹⁾ 그리고 반영구적인 수명¹²⁾이라는 장점을 가지고 있지만, 에너지 밀도가 낮고 가격이 비싸다는 단점을 가지고 있다.

세계적으로 널리 보급되기 시작한 전기 자동차 (electric vehicle, EV)가 주행을 위해서는 적어도 30 ~ 50 kWh의 전기 에너지가 필요하다. 이것은 플러그인 하이브리드 전기 자동차 (plug-in hybrid electric vehicle, PHEV)의 약 2배 그리고 하이브리드 전기 자동차 (hybrid electric vehicle, HEV)의 약 10배 에 해당하는 양이다.¹³⁾ 따라서 전기 자동차에 100 ~ 350 Wh/kg의 에너지 밀도를 갖는 LIB가 사용되고 있다는 것을 고려해본다면, 2.5 ~ 50 Wh/kg에 불과한 EDLC의 에너지 밀도는 매우 낮은 수준이며, 또한 이 두 가지의 에너지 저장 장치를 가격적으로 비교해 보았을 때에도 Wh당 약 \$1.0

- 6) Wang, D., et al. (2015). "High performance electrode materials for Electric Double Layer Capacitors based on biomass-derived activated carbons". 『Electrochimica Acta』, 173: 377-384.
- 7) Hanna, O., et al. (2017). "High-Voltage Supercapacitors with Solutions Based on Adiponitrile Solvent". 『Journal of The Electrochemical Society』, 164(2): A231-A236.
- 8) Chen, Z., et al. (2016) "Fast and reversible thermoresponsive polymer switching materials for safer batteries". 『Nature Energy』, 1(1): 15009.
- 9) Stoller, M. D., et al. (2008). "Graphene-based ultracapacitors". 『Nano letters』, 8(10): 3498-3502.
- 10) Reyes, M., et al. (2015, march). "Flexible and cost effective hybrid energy storage system based on batteries and ultracapacitors". Industrial Technology (ICIT), 2015 IEEE International Conference on. IEEE, 1013-1018.
- 11) Hahn, M., et al. (2006). "Carbon based double layer capacitors with aprotic electrolyte solutions: the possible role of intercalation/insertion processes". 『Applied physics A』, 82(4): 633-638.
- 12) Miller, J. R. (2007). "A brief history of supercapacitors". 『Battery+ Energy Storage Technology』, 61-78.
- 13) Mihailescu, B., et al. (2012) "Hybrid Supercapacitor-Battery electric system for powering an electric motor", 『Proceedings of SPIE Vol』, 8411: 8411-8418.

~ 4.6인 EDLC는 \$0.15 ~ 1.3 수준인 LIB보다도 매우 비싼 수준이다.
14)15)16)17)18)

따라서, 지구 기후 변화에 관한 문제 해결과 전력 품질 향상을 위한 에너지 저장 장치로서 EDLC가 보다 널리 사용되기 위해서는 앞으로도 더 많은 에너지 밀도 향상과 원가 절감에 대한 노력들이 요구된다.



-
- 14) Zakeri, B., et al. (2015). "Electrical energy storage systems: A comparative life cycle cost analysis". 『Renewable and Sustainable Energy Reviews』 , 42: 569–596.
 - 15) Alotto, P., et al. (2014). "Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review". 『Renewable and Sustainable Energy Reviews』 , 29: 325–335.
 - 16) Hannan, M. A., et al. (2017). "Review of energy storage systems for electric vehicle applications: Issues and challenges". 『Renewable and Sustainable Energy Reviews』 , 69: 771–789.
 - 17) Vazquez, S., et al. (2010). "Energy storage systems for transport and grid applications". IEEE Transactions on Industrial Electronics, 57(12): 3881–3895.
 - 18) Koo, J., et al. (2017). "RL–BLH: Learning–Based Battery Control for Cost Savings and Privacy Preservation for Smart Meters". Dependable Systems and Networks (DSN), 2017 47th Annual IEEE/IFIP International Conference on, 519–530.

1.2 연구의 목적 및 방법

EDLC의 에너지 밀도 (E)는 식 (1-1)과 같이 정의된다.¹⁹⁾²⁰⁾

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (1-1)$$

여기에서 V 는 전압, C 는 정전용량이다. 에너지 밀도는 전압의 제곱에 비례하여 증가하기 때문에, 에너지 밀도를 높일 수 있는 여러 가지 방법 중에서도 단위 셀 (cell)의 작동 전압을 증가시키는 것이 EDLC의 에너지 밀도를 높일 수 있는 가장 효율적인 방법이다.

그렇지만, 일반적인 EDLC의 최대 작동 전압은 2.7 V 이며, 그 이상의 전압에서는 전극 활물질과 전해액 사이에서 발생하는 전기화학적 산화 환원 반응으로 인하여²¹⁾ 셀 내부의 가스 발생량이 증가하고, 정전용량 감소 및 내부 저항 증가와 같은 셀의 성능 열화가 급격하게 발생한다.²²⁾²³⁾²⁴⁾

그러므로 이러한 셀 성능의 급격한 열화를 가져오지 않으면서도 에너지 밀도를 향상시키기 위한 방법론이 요구되어지는데, 그런 방법론 중 하나로서 일반적인 EDLC용 전해액인 아세토니트릴 (acetonitrile, ACN) 또는 프로필렌

19) Pell, W. G., et al. (1996). "Quantitative modeling of factors determining Ragone plots for batteries and electrochemical capacitors". 『Journal of power sources』, 63(2): 255-266.

20) Liu, Y., et al. (2014). "Nanostructured intercalation compounds as cathode materials for supercapacitors". 『Pure and Applied Chemistry』, 86(5): 593-609.

21) Hu, C., et al. (2014). "Factors influencing high voltage performance of coconut char derived carbon based electrical double layer capacitor made using acetonitrile and propylene carbonate based electrolytes". 『Journal of Power Sources』, 272: 90-99.

22) Kötzt, R., et al. (2006). "Temperature behavior and impedance fundamentals of supercapacitors". 『Journal of Power Sources』, 154(2): 550-555.

23) Ruch, P. W., et al. (2010). "Aging of electrochemical double layer capacitors with acetonitrile-based electrolyte at elevated voltages". 『Electrochimica Acta』, 55(15): 4412-4420.

24) Cericola, D., et al. (2011). "Effect of water on the aging of activated carbon based electrochemical double layer capacitors during constant voltage load tests". 『International Journal of Electrochemical Science』, 6(4): 988-996.

카보네이트 (propylene carbonate, PC)를 용매로 하고 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트 (tetraethylammonium tetrafluoroborate, TEABF₄)를 염으로 하는 용액을 대체하여, LIB 분야에서도 적용을 연구하고 있는 이온성 액체 (Ionic liquid)로 전해액을 변경함으로써 셀의 작동 전압을 높이려는 연구들이 진행되기도 한다. 그러나 이온성 액체 전해액의 사용으로 셀의 작동 전압을 높일 수는 있지만, 이온성 액체는 집전체 (current collector)인 알루미늄과 반응하여 매우 심각한 부식을 일으킨다는 보고들이 있다.²⁵⁾

한편, EDLC는 활물질로서 비표면적이 높은 활성탄 (activated carbon), 염이 첨가된 전해액 그리고 집전체로서 알루미늄과 양쪽 전극을 분리해주는 전해지 등과 같은 재료들로 구성되어 있는데,²⁶⁾ 이들 재료 중에서도 전체 재료비를 차지하는 비율이 가장 높은 활성탄 가격의 지속적인 하락은 EDLC의 가격이 현재의 수준으로 까지 내려올 수 있도록 해준 결정적 요인이었다.²⁷⁾²⁸⁾ 하지만 이러한 노력에도 불구하고 EDLC의 가격은 여전히 LIB와 비교하여 높은 수준이기 때문에 활성탄뿐만 아니라 EDLC를 구성하고 있는 다른 재료들에 대한 원가 절감 노력도 함께 진행되고 있다.

EDLC는 일반적으로 99.9% 이상의 높은 순도를 갖는 고가의 알루미늄이 집전체로서 사용되고 있지만,²⁹⁾ 최근에는 원가 절감을 위한 노력 중 하나로써 순도가 낮은 저가의 알루미늄을 집전체로서 대체하려는 시도가 있다. 그러나 LIB용 전해액 속에서는 알루미늄의 순도가 감소할수록 알루미늄의 전기화학적 안정성이 감소하며,³⁰⁾ 동일한 알루미늄 순도를 갖는 알루미늄이라도 사

25) Behl, W. K., et al. (1998). "Stability of aluminum substrates in lithium-ion battery electrolytes". 『Journal of power sources』, 72(2): 132-135.

26) Obreja, V. V. (2008). "On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material—a review". 『Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures』, 40(7): 2596-2605.

27) Burke, A. (2007). "R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors". 『Electrochimica Acta』, 53(3): 1083-1091.

28) Blomquist, N., et al. (2017). "Metal-free supercapacitor with aqueous electrolyte and low-cost carbon materials". 『Scientific reports』, 7: 39836.

29) Lee, M. S., et al. (2018). "Improvement of Electrochemical Characteristics and Study of Deterioration of Aluminum Foil in Organic Electrolytes for EDLC". 『Journal of Electrochemical Science and Technology』, 9(1): 9-19.

30) Iwakura, C., et al. (1997). "Electrochemical characterization of various metal foils as a

용된 전해액에 따라서 전기 화학적 안정성에서 차이가 있다는 것이 LIB 분야에서 꾸준히 보고가 되어왔다.

따라서, EDLC의 에너지 밀도 향상과 원가 절감을 위한 위와 같은 노력들이 성공적으로 이루어질 수 있기 위해서는 EDLC용 전해액 내에서 이루어지는 여러 가지 특성에 따른 알루미늄 집전체의 양극(anodic) 거동에 대한 연구가 반드시 필요하다. 그리고 이러한 알루미늄 집전체의 전기화학적 특성에 관한 연구 결과는 셀 단위 관점에서 EDLC의 전기 화학적 안정성에 알루미늄 집전체의 특성이 미치는 영향을 이해하는 기초 자료가 될 수 있다.

그러나, 지금까지 알루미늄 집전체의 양극 거동에 관한 연구는 LIB 분야에서만 집중적으로 다루어졌기 때문에 연구에 사용된 전해액도 LIB용 전해액으로 한정되었으며, 매우 제한적인 알루미늄 특성에 따른 영향에 대해서만 LIB의 관점에서 다루어져왔다.

EDLC 열화의 원인에 대한 연구도 대부분 전해액과 활성탄 간의 반응에만 집중이 되어 있었을 뿐 집전체인 알루미늄의 열화와 이것이 셀 내에서 발생하는 가스 생성에 미치는 영향에 관한 연구는 거의 이루어지지 않았다.

따라서, 본 연구에서는 가장 먼저 EDLC용 전해액과 알루미늄 집전체 간의 열화 반응 연구를 위한 알루미늄 부식 현상을 정확하게 분석하기 위하여 여러 가지 전극 활물질 제거 방법들이 알루미늄 집전체에 미치는 영향을 분석하여, 알루미늄 집전체가 물리적 그리고 화학적으로 영향을 받지 않고 그 위에 코팅되어 있는 전극 활물질만을 효과적으로 제거할 수 있는 가장 적합한 방법을 제시하고자 하며, 두 번째로 EDLC용 전해액 내에서 다양한 종류(순도, 용량, 내전압)에 따른 알루미늄 집전체에 대한 양극 거동을 연구하고, 세 번째로 알루미늄 집전체의 열화과정을 이해하기 위하여, 셀의 고온부하 테스트를 실시하면서 매 500시간 경과 시마다 셀을 분해하여 전극 내 알루미늄 집전체의 표면 변화를 3차원 측정 현미경(3D measuring microscope)을 사용하여 입체적으로 관찰 및 추적하고, 가스 분석 실험을 통해 알루미늄 집전체의 순도가 EDLC 셀 내에서 발생하는 가스 생성에 미치는 영향에 관한 연구를 통해서, 기존 선행 연구로 부터 알려져 있는 가스 생성 메커니즘

current collector of positive electrode for rechargeable lithium batteries”. 『Journal of power sources』, 68(2): 301-303.

(mechanism)과 전해액과 알루미늄 집전체 사이의 반응 메커니즘을 한 단계 발전시키고자 한다. 그리고 마지막으로 저가의 저순도 알루미늄을 개질하고 이것을 집전체로서 적용한 셀의 신뢰성 평가를 위한 정전압 부하 시험을 실시함으로써, 99.9% 고순도 알루미늄을 저순도 알루미늄으로 대체할 수 있도록 알루미늄 집전체의 전기화학적 안정성을 향상시키기 위한 연구를 실시하고자 한다.

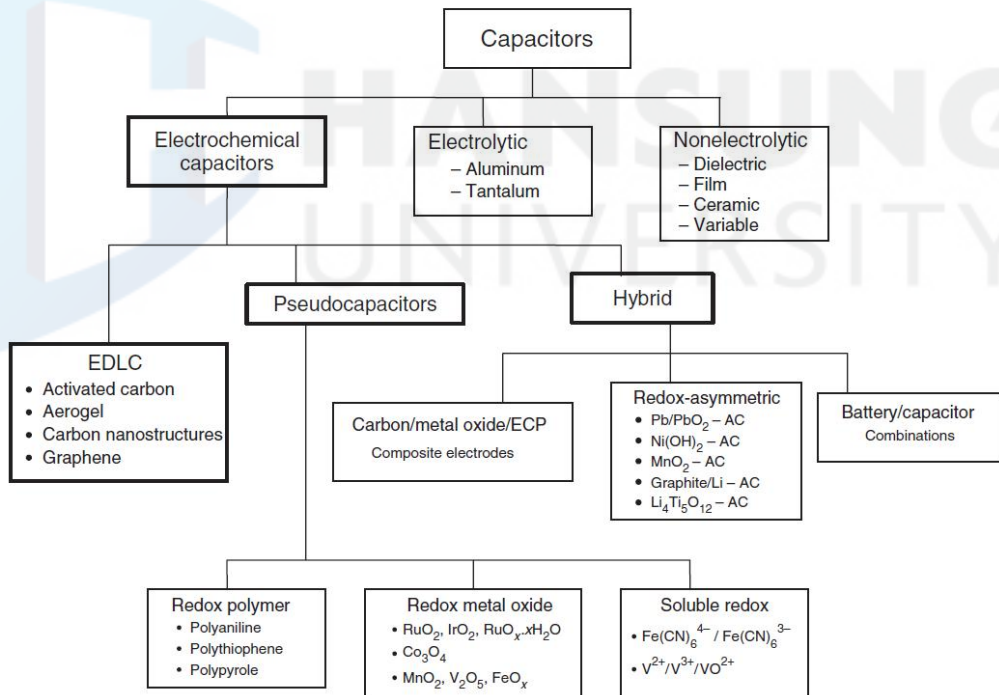


II. 선행 연구

2.1 전기화학 커패시터

2.1.1 전기화학 커패시터의 정의와 특성

전기화학 커패시터 (electrochemical capacitor, EC)는 커패시터의 분류 중 하나이다. [그림 2-1]에 커패시터의 종류에 따른 일반적인 분류를 나타냈다.³¹⁾



[그림 2-1] 커패시터의 종류에 따른 일반적 분류.

31) Beguin, F., et al. (2013). "Supercapacitors: materials, Systems, and Applications", Wiley-VCH.

슈퍼 커패시터 (supercapacitor) 또는 울트라 커패시터 (ultracapacitor)라고도 불리는 EC는 전극과 전해질 사이의 계면에서 전하의 흡착에 의해 형성된 전기화학 이중층 (electric double layer)의 전기장 내에 에너지를 저장하는 전기화학 이중층 커패시터 (electric double layer capacitor, EDLC)³²⁾와 활물질의 표면에서 일어나는 빠른 산화 / 환원 반응을 이용하여 추가적인 의사 커패시턴스 (pseudocapacitance)를 더하는 의사 커패시터 (pseudocapacitor),³³⁾ 그리고 같은 셀 내에 커패시터용 전극과 배터리와 유사한 전극을 결합한 하이브리드 커패시터 (hybridcapacitor)³⁴⁾³⁵⁾를 모두 포함하는 에너지 저장 장치로 세분화 된다.

EDLC는 기존의 일반적인 커패시터 보다 월등히 높은 정전 용량을 갖고 있다는 의미에서, 하이브리드 커패시터가 시장에 나오기 전까지는 슈퍼 커패시터 또는 울트라 커패시터라는 용어로 구분 없이 사용 되었고, 현재까지 전기화학 커패시터 중에서도 가장 대표적으로 널리 사용되고 있다.³⁶⁾

1879년 Helmholtz³⁷⁾에 의해 최초 발견되어 1910년 Gouy³⁸⁾, 1913년 Chapman³⁹⁾, 1924년 Stern⁴⁰⁾ 그리고 1947년 Grahame⁴¹⁾에 의해 더욱 발전

32) Qu, D., et al. (1998). "Studies of activated carbons used in double-layer capacitors". 『Journal of Power Sources』, 74(1): 99-107.

33) Sarangapani, S., et al. (1996). "materials for electrochemical capacitors theoretical and experimental constraints". 『Journal of the Electrochemical Society』, 143(11): 3791-3799.

34) Plitz, I., et al. (2006). "The design of alternative nonaqueous high power chemistries". 『Applied Physics A』, 82(4): 615-626.

35) Amatucci, G. G., et al. (2001). "An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell". 『Journal of the Electrochemical Society』, 148(8): A930-A939.

36) Zhong, C., et al. (2015). "A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors". 『Chemical Society Reviews』, 44(21): 7484-7539.

37) Helmholtz, H. V. (1879). "Studien über electrische Grenzschichten". 『Annalen der Physik』, 243(7), 337-382.

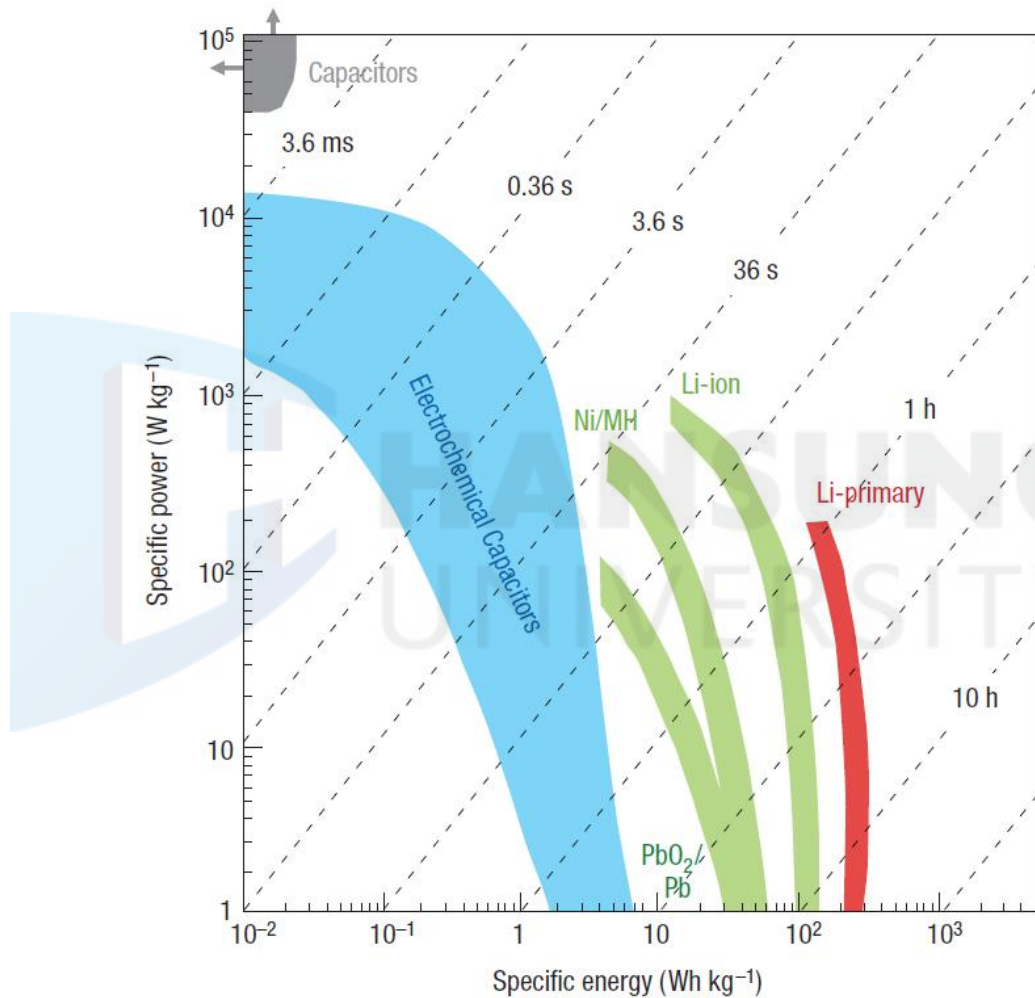
38) Guoy, G. (1910). "Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte". 『Journal de physique』, 9(4): 457-468.

39) Chapman, D. L. (1913). "A contribution to the theory of electrocapillarity". 『Philosophical magazine』, 25(6): 475-481.

40) Stern, O. (1924). "Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht". 『Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie』, 30(21-22): 508-516.

41) Grahame, D. C. (1947). "The electrical double layer and the theory of electrocapillarity".

되고 확립된 전극과 용액 사이 계면에서의 전기 이중층 현상을 기반으로 하는 EDLC는 모든 특성에서 [그림 2-2]⁴²⁾에서와 같이 기존 커패시터가 가지고 있는 특성과 배터리가 가지고 있는 특성 사이의 빈 공간을 채우는 중간적인 특성을 가지고 있다.



[그림 2-2] 에너지 저장 장치들의 에너지 밀도에 대한 출력밀도 그래프.

『Chemical reviews』, 41(3): 441-501.

42) Simon, P., et al. (2008). “materials for electrochemical capacitors”. 『Nature materials』, 7(11): 845-854.

[표 2-1] 기존 커패시터와 EDLC 및 배터리의 특성 비교

특 성	기존 커패시터	EDLC	배터리
에너지 밀도 (Wh/kg)	< 0.1	1 ~ 10	10 ~ 100
출력 밀도 (W/kg)	≫ 10,000	500 ~ 10,000	50 ~ 1,000
방전 시간	$10^{-6} \sim 10^{-3}s$	sec. ~ min.	0.3 ~ 3h
충전 시간	$10^{-6} \sim 10^{-3}s$	sec. ~ min.	1 ~ 5h
충·방전 효율(%)	~ 100	85 ~ 98	70 ~ 85
사이클 수명(Cycle)	무한	> 500,000	500 ~ 2,000
최대 전압 (Vmax.) 결정 요인	유전체의 두께와 강도	전극과 전해액의 안정 전압 대역	반응 상 (phase)의 열역학
전하 저장량 결정 요인	전극의 면적과 유전체	전극의 마이크로 구조와 전해액	활물질과 열역학

예를 들어 충전 및 방전 시간이 수 밀리 초 (milliseconds)에서 수 마이크로 초 (microseconds)인 기존 커패시터와 몇 시간 정도인 배터리와 함께 비교했을 때 EDLC는 그들의 중간 수준인 수 초 ~ 수 분 정도이며, 거의 무한한 사이클 수명 (cycle life)을 갖는 기존 커패시터와 500 ~ 2,000 사이클인 배터리와 비교했을 때에도 EDLC는 중간 수준인 100,000 ~ 200,000 사이클 수명을 갖는다.

EDLC의 이러한 중간적인 특성 중에서 가장 주목해야할 점은 기존 커패시터의 낮은 에너지 밀도와 이차전지의 낮은 출력 밀도를 각각 보완하고 있다는 것이다. 기존 커패시터와 EDLC 그리고 배터리의 특성을 함께 비교하여

[표 2-1]에 나타냈다.⁴³⁾⁴⁴⁾

2.1.2 EDLC의 작동 원리

배터리와 EDLC 사이의 특성 차이는 두 에너지 저장장치의 근본적인 작동 원리의 차이 때문이다. LIB의 경우 [그림 2-3]⁴⁵⁾과 같이 전압이 인가된 상태에서 충전이 진행되는 동안에는 양극인 리튬 금속 산화물 (lithium metal oxide)로부터 전해액 안으로 리튬 이온의 일부가 탈리 (deintercalation)가 발생하고, 전해액을 통하여 그 만큼의 리튬 이온이 음극인 카본 (일반적으로 그라파이트, Graphite) 안으로 삽입 (intercalation)이 이루어지며, 방전되는 동안에는 자발적인 가역반응이 일어난다.⁴⁶⁾

배터리의 이러한 충전 및 방전 과정은 패러데이 (faraday) 법칙에 따라 전극 활물질의 화학적 변화 또는 산화 상태의 변화를 가져오는 전자 이동에 의한 과정이며, LIB 셀 내의 모든 전자의 전하는 전하들의 이동에 의해 중화되고 일부 전기적 활성 물질들의 산화 상태에 변화를 야기한다.⁴⁷⁾

그러나, EDLC의 경우에는 [그림 2-4]의 (a)]⁴⁸⁾와 같이 활성탄을 양극과 음극 모두의 활물질로 하는 대칭 구조를 가지고 있으며, 전압이 인가된 상태에서 충전이 진행 되면 전해액내에 무질서하게 분포되어 있던 양이온과 음이온들이 각각 전기적으로 반대의 극성을 갖는 전극으로 이동하여 넓은 비표면적을 갖는 양쪽 활물질의 표면에 빠르게 흡착하여 [그림 2-4 (b)]⁴⁹⁾와 같이

43) Burke, A. F., et al. (1995). "material characteristics and the performance of electrochemical capacitors for electric/hybrid vehicle applications". 『materials Research Society Symposium Proceedings』, 393: 375-395.

44) Pandolfo, A. G., et al. (2006). "Carbon properties and their role in supercapacitors". 『Journal of power sources』, 157(1): 11-27.

45) Hannan, M. A., et al. (2017). op. cit., p.779.

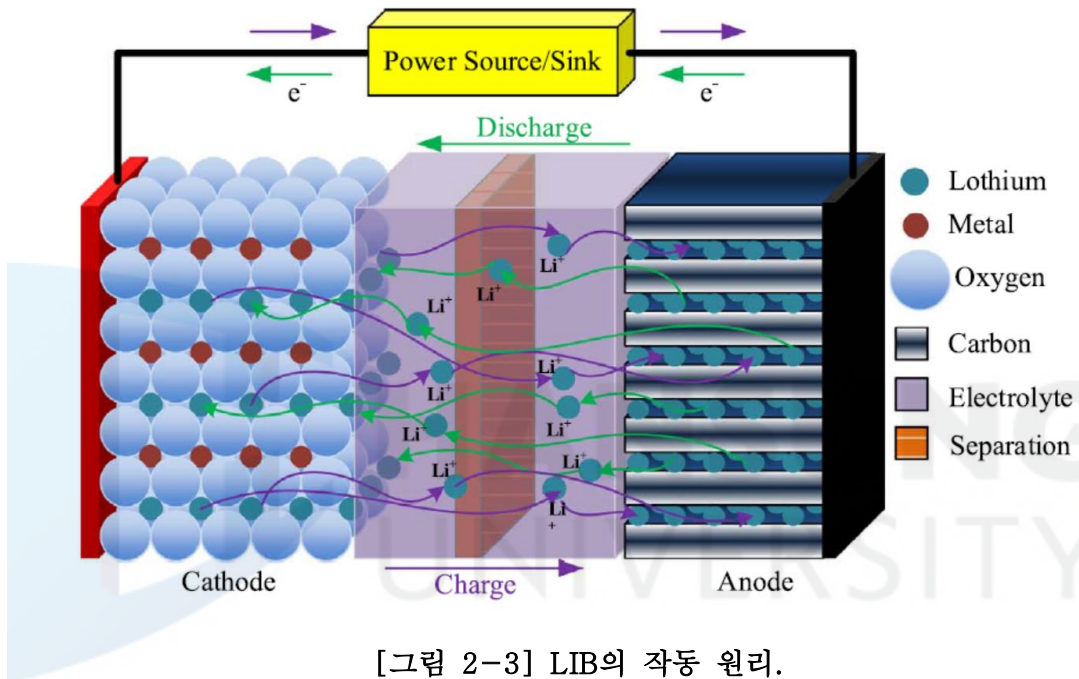
46) Wakihara, M. (2001). "Recent developments in lithium ion batteries". 『materials Science and Engineering: R: Reports』, 33(4): 109-134.

47) Conway, B. E. (1999). "Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications". Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.

48) Zhong, C., et al. (2015). op. cit., p.7487-7488.

49) Saleem, A. M., et al. (2016). "Performance enhancement of carbon nanomaterials for

전해액과 활물질 사이의 계면에 전기 이중층을 형성하게 된다. 방전되는 동안에는 전기 이중층을 형성하고 있던 양이온과 음이온들이 활물질의 표면에서 전해액 속으로 빠르게 확산이 일어난다. EDLC의 충전과 방전과정은 모두 화학적 변화나 산화 상태의 변화가 동반되지 않는 정전기적 흡착과 탈착 반응이다.⁵⁰⁾



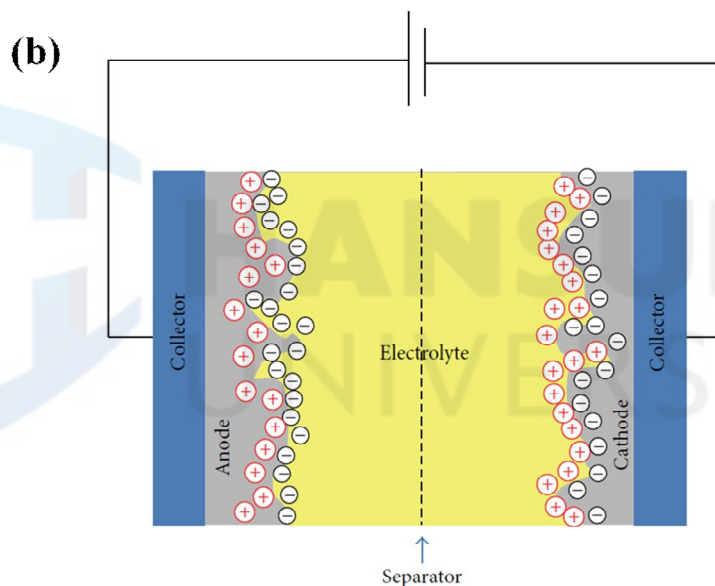
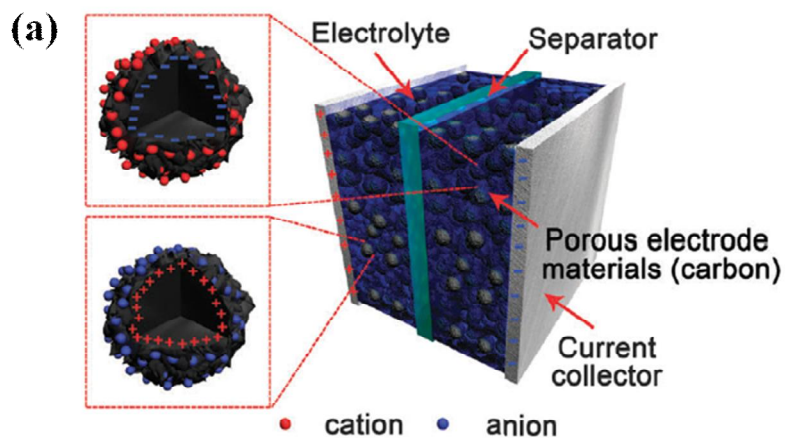
[그림 2-3] LIB의 작동 원리.

다시 말해, 배터리는 전극과 이온 사이에 전자의 이동을 동반하는 패러데이 과정에 의한 에너지 저장 방식으로 대량의 전극 물질 구조 안에 전하를 저장 할 수 있는 반면, EDLC는 전극과 이온 사이에 전자의 이동을 동반하지 않는 비패러데이 (non-faraday) 과정에 의한 에너지 저장 방식으로 전극과 전해액 사이의 계면인 전극 물질의 표면에만 전하를 저장한다.⁵¹⁾

supercapacitors”. 『Journal of Nanomaterials』, 2016: 1-17.

50) Simon, P., et al. (2014). “Where do batteries end and supercapacitors begin?”. 『Science』, 343(6176): 1210-1211.

51) Wang, H., et al. (2007). “From symmetric AC/AC to asymmetric AC/graphite, a progress in electrochemical capacitors”. 『Journal of power sources』, 169(2): 375-380.



[그림 2-4] EDLC의 작동 원리.

[표 2-2]는 EDLC와 배터리의 작동 원리에 의한 차이점들을 비교하여 나타낸 것이다.⁵²⁾⁵³⁾

52) Miller, J. R., et al. (2008). "Electrochemical capacitors for energy management". 『Science magazine』, 321(5889): 651-652.

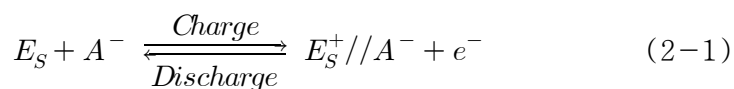
53) Miller, J. R., et al. (2008). "Fundamentals of electrochemical capacitor design and operation". 『Electrochemical Society Interface』, 17(1): 31-32.

[표 2-2] 배터리와 EDLC의 작동 원리에 따른 특징 비교

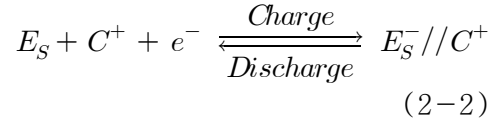
성 질	배터리	EDLC
저장 원리	화학적	물리적
출력 한계	전기화학 반응속도, 활물질의 전도도, 전하의 이동	전해질의 전도도
에너지 한계	전극 물질	전극의 표면적
출력 전압	거의 일정한 값	정확하게 알려진 충전 상태에서 경사진 값
충전 속도	반응속도	매우 높음, 방전 속도와 같음
사이클 수명 한계	물리적 안정성, 화학적 가역성	부반응
수명 한계	열역학적 안정성	부반응

EDLC의 전기화학적인 충전과 방전 과정은 아래의 반응식으로 표현될 수 있다.

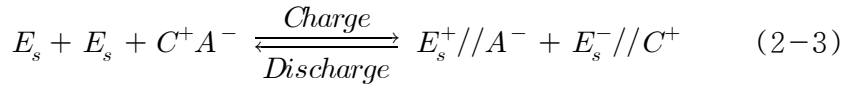
양극 (Positive electrode)



음극 (Negative electrode)



전체 반응 (Overall reaction)



여기에서, E_s 는 탄소 전극 (활성탄)의 표면, $//$ 는 두 전극 표면에 축적되어 있는 전하들이 있는 전기 이중층, 그리고 C^+ 와 A^- 는 양이온과 음이온을 각각 표현하였다. 식 (2-1)과 (2-2)에서와 같이, 충전 과정에서 전자는 외부 회로를 통하여 양극에서 음극으로 전달되며, 이와 동시에 양이온과 음이온은 전해액내에서 분리되어 전극 표면으로 이동한다. 방전의 경우에는 전자는 음극에서 양극으로 이동하며 이온들은 전극 표면에서 전해액 속으로 되돌아가게 된다. 충전과 방전이 진행되는 동안 전극 계면의 전하 밀도는 달라지며, 염 (salt)의 농도와 전해액의 전도도 또한 달라진다. 여기에서 가장 중요한 것은 전기 이중층을 만드는 이온의 수와 전극의 전하가 일치한다는 것과 반응식 (2-3)에서와 같이 충전하는 동안 전해액내의 염인 $C^+ A^-$ 가 소비된다는 것이다. 따라서 EDLC의 최대 에너지 밀도는 전해액내 가용한 이온에 의해 결정될 수 있으며, 식 (2-4)와 같이 표현할 수 있다.

$$E = \frac{1}{2} \alpha c_0 F V \quad (2-4)$$

여기에서 E 는 에너지 밀도, c_0 는 전해액내 염의 농도 (용액의 단위 부피 또는 단위 무게 당 mol), F 는 패러데이 상수 (96,484 C/mol), α 는 비단위 상수 (nonunit constant)이고 1보다 작다. 이 상수는 충전이 완료되었을 때

벌크(bulk) 전해액내에서 사라진 염의 분율을 나타낸다.⁵⁴⁾

전기 이중층에 대한 정전 용량 (C)은 식 (2-5)⁵⁵⁾⁵⁶⁾과 같이 구할 수 있으며, 진한 전해액 내의 매끄러운 전극에서 약 $10 \sim 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 이다.⁵⁷⁾

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (2-5)$$

여기에서 ϵ_0 는 진공의 유전 상수, ϵ_r 은 전기 이중층의 유전 상수 또는 유전체의 유전 상수이며 전기 이중층에서는 10으로 간주한다.⁵⁸⁾ d 는 전기 이중층의 두께 그리고 A 는 전극의 표면적이다.

전해액 내의 양극과 음극 이온 전하가 전극 표면에 축적되고, 전극에서는 그에 상응하는 전자 전하의 보충이 이루어지면서 형성되는 전기 이중층의 두께는 전해액의 농도와 이온들의 크기에 의해 결정되며, 진한 전해액 내에서 대략 $5 \sim 10 \text{ \AA}$ 에 불과하다. 이 정도의 두께에서는 1V 정도의 적은 전압 변동만 있어도 전기 이중층내의 전기장은 쉽게 10^6 V/cm 까지 매우 높이 올라가게 된다.⁵⁹⁾

$10 \sim 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 의 전기 이중층 용량과 $2,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도의 높은 비표면적을 가지고 있는 활성탄으로 만들어진 전극을 가정한다면, 전극 하나의 비용량 (specific capacitance)은 식 (2-6)⁶⁰⁾로서 최대 약 400 F/g 이 계산되어진다.

54) Zheng, J. P., et al. (1997). "The limitations of energy density for electrochemical capacitors". 『Journal of the Electrochemical Society』, 144(6): 2026-2031.

55) Scaduto, G., et al. (2014). "The effect of hydration layers on the anodic growth and on the dielectric properties of Al_2O_3 for electrolytic capacitors". 『Thin Solid Films』, 550: 128-134.

56) Conway, B. E., et al. (1997). "The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors". 『Journal of Power Sources』, 66(1-2): 1-14.

57) Zhang, Y., et al. (2009). "Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review". 『International journal of hydrogen energy』, 34(11): 4889-4899.

58) Conway, B. E., et al. (1951). "The dielectric constant of the solution in the diffuse and Helmholtz double layers at a charged interface in aqueous solution". 『Transactions of the Faraday Society』, 47: 756-766.

59) Kötzt, R., et al. (2000). "Principles and applications of electrochemical capacitors". 『Electrochimica Acta』, 45(15-16): 2483-2498.

그러나 전해액 내의 이온이 활성탄의 기공 크기에 따라 표면에 접근 가능한 양에 제한이 생기기 때문에 실제 전극에서는 약 40 F/g 정도이다.⁶¹⁾

$$C_s = C_{DL}A_s \quad (2-6)$$

여기에서 C_s 는 전극 하나의 비용량, C_{DL} 은 전기 이중층 용량, A_s 는 비표면적 (specific surface area)이다.

이러한 전극 두 개로 구성되어 있는 커패시터의 전체 용량 C_t 는 양극의 정전 용량 C_a 와 음극의 정전 용량 C_c 로 구성되는 등가 직렬 회로로서 식 (2-7)과 같다.⁶²⁾⁶³⁾

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_a} + \frac{1}{C_c} \quad (2-7)$$

만일 $C_a = C_c$ 라고 가정한다면 식 (2-7)은 식 (2-8)이 된다.⁶⁴⁾

$$C_t = \frac{1}{2}C_a \quad (2-8)$$

위의 식에 따라서 전극의 질량은 두 배가 되고 전체 용량은 전극 하나 용량의 절반이므로 이론적인 커패시터의 질량 당 최대 가능한 정전 용량은 100 F/g 으로 계산된다.

60) Beck, F., et al. (2001). "Fluorine-free binders for carbon black based electrochemical supercapacitors". 『Journal of applied electrochemistry』, 31(5): 517-521.

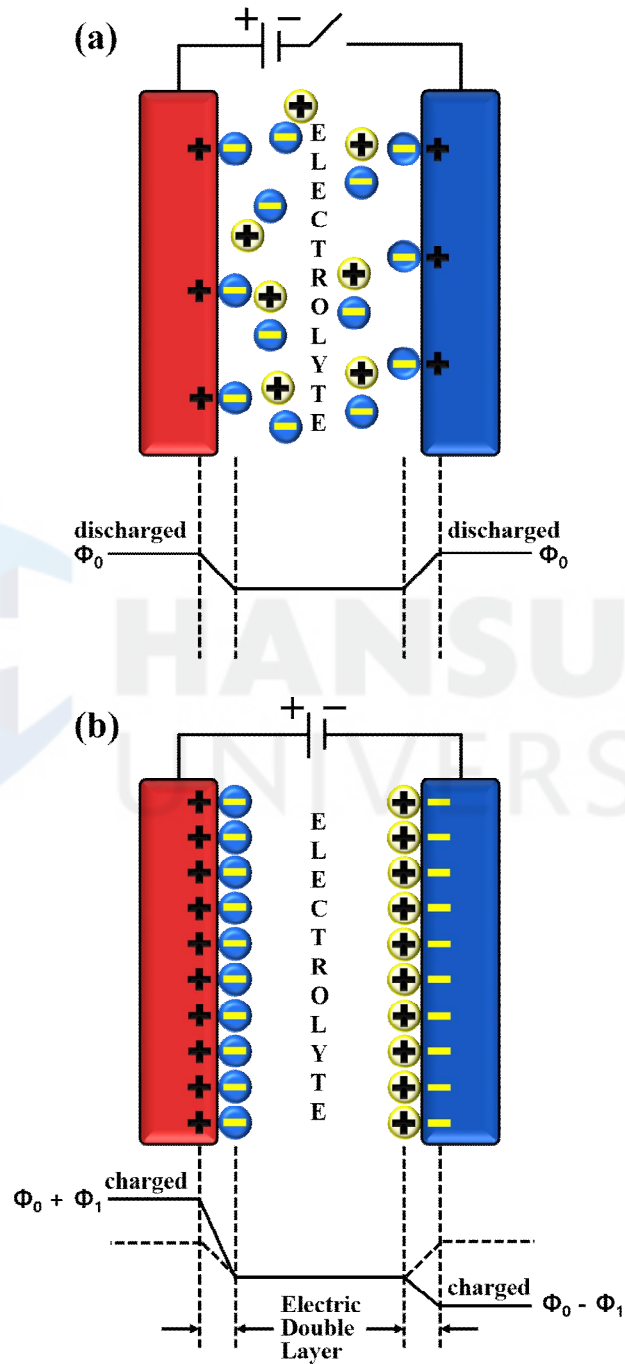
61) mayer, S. T., et al. (1993). "The Aerocapacitor: An Electrochemical Double-Layer Energy-Storage Device". 『Journal of the Electrochemical Society』, 140(2), 446-451.

62) Frackowiak, E., et al. (2001). "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors". 『Carbon』, 39(6): 937-950.

63) Zhang, J., et al. (2012). "On the configuration of supercapacitors for maximizing electrochemical performance". 『ChemSusChem』, 5(5): 818-841.

64) Winter, M., et al. (2004). "What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?". 『Chemical reviews』, 104: 4245-4269.

EDLC 셀 내에서 충전과 방전이 진행되는 동안 달라지는 전극의 전하분포와 전위의 변화를 [그림 2-5]⁶⁵⁾에 도식화 하였다.



65) Winter, M., et al. (2004). op. cit., p.4268.

[그림 2-5] 전극의 전하 분포와 전위 변화: (a) 방전 시, (b) 충전 시.

[그림 2-5]의 (a)와 같이 외부로부터 전압 인가가 없는 상태에서 전해액 내에 균일하게 양이온과 음이온이 분포되어 있는 방전 상태에서 양쪽 전극에 형성되는 초기 전위를 Φ_0 라 하고, [그림 2-5] (b)와 같이 외부로부터 전압이 인가되어 양이온과 음이온이 각각 대응하는 전극으로 균일하게 분리되어 전기 이중층을 형성한 충전 상태인 양극과 음극의 최종 전위를 각각 $+\Phi_1$ 과 $-\Phi_1$ 라고 하면, 방전 상태인 셀의 전체 전위는 식 (2-9)에 의해 0 V가 되고, 충전 상태인 셀의 전체 전위는 식 (2-10)에 의해 양극의 최종 전위 값과 음극의 최종 전위의 절대 값을 더한 $2\Phi_1$ V가 된다.

$$V = \Phi_0 - \Phi_0 = 0 \quad (2-9)$$

$$V = \Phi_0 + \Phi_1 - (\Phi_0 - \Phi_2) = 2\Phi_1 \quad (2-10)$$

이렇게 형성된 전하분포와 전위차에 의해 갖게 되는 EDLC의 전체 에너지(E)는 전하량 Q와 전압 V의 함수인 식 (2-11)로 다시 표현할 수 있다.

$$E = \frac{1}{2} QV \quad (2-11)$$

여기서 $Q = CV$ 이므로⁶⁶⁾, 식 (2-11)은 다시 전극의 정전 용량과 전압의 함수인 식 (2-12)과 같이 다시 나타낼 수 있다.⁶⁷⁾⁶⁸⁾

66) Chu, A., et al. (2002). "Comparison of commercial supercapacitors and high-power lithium-ion batteries for power-assist applications in hybrid electric vehicles: I. Initial characterization". 『Journal of power sources』, 112(1): 236-246.

67) Conway, B. E. (1991). "Transition from "supercapacitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage". 『Journal of the Electrochemical Society』, 138(6): 1539-1548.

68) Burke, A. (2000). "Ultracapacitors: why, how, and where is the technology". 『Journal of power sources』, 91(1): 37-50.

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2-12)$$

여기에서 C 는 정전용량, V 는 전압이다.



2.2 에너지 저장 장치용 집전체

2.2.1 에너지 저장 장치용 집전체의 정의와 특성

에너지 저장 장치용 집전체란 활물질로부터 이동해 오는 전자의 수용체이자 받아들이는 전자를 외부 회로로 유도하는 전자의 전달체이며, 셀 내부의 활물질 층을 안정하게 고정시켜 주는 지지체로 정의할 수 있으며. 요구되는 특성으로는 물리적인 특성과 전기화화적인 특성으로 구분 할 수 있다.

먼저 물리적인 특성으로는 셀의 중량당 에너지 밀도를 높일 수 있는 낮은 밀도, 활물질 코팅 작업 등과 같은 전극 및 셀 제조를 위한 기계 가공성, 전극 물질과의 접착력을 높이기 위한 바인더와의 밀착성 이며, 전기화화적인 특성으로는 낮은 전기 저항과 활물질과의 낮은 접촉 저항, 그리고 유기 전해액과의 반응을 억제할 수 있는 내식성 및 내마모성이 요구된다.⁶⁹⁾

에너지 저장 장치용 집전체로서의 후보 물질들 중 일부 금속 및 합금의 전기 저항과 밀도를 [표 2-3]에 그리고 밸브 메탈 (valve metal)의 유기 전해질 음이온에 대한 반응 형태를 [표 2-4]에 각각 비교하였다.⁷⁰⁾ 전기 저항은 은 (Ag), 구리 (Cu), 금 (Au), 알루미늄 (Al)의 순서로 우수하며, 밀도는 알루미늄, 구리, 은, 금의 순서로 우수하다. 또한, 다른 밸브 메탈들의 경우 유기 전해액내에서 쉽게 분해되거나 부식이 발생하는데 비하여 알루미늄은 부동태화 (passivation)라는 독특한 특성으로 인해 다른 밸브 메탈들에 비하여 우수한 내식성을 갖는다.

부동태화가 진행된 밸브 메탈들의 산화 전압에 따른 표면 접촉 저항 (contact resistance)도 [그림 2-6]과 같이 알루미늄이 가장 우수한 것으로 나타났다으며, 가격적인 측면에서도 알루미늄과 구리가 금이나 은 보다 훨씬 저렴하기 때문에 EDLC에서는 양극 및 음극용 집전체로서 알루미늄을 사용하고

69) 이문수. (2009). “초고용량커패시터용 알루미늄 집전체”. 『제2회 초고용량 커패시터 산업 기술 WORK SHOP』, 한국전지연구조합.

70) Nishino, A., et al. (2006). “Technologies and materials for advenced EDLC”, CMC.

있다.

[표 2-3] 금속 및 합금의 전기 저항 (실온)과 밀도

구 분	전기저항 ($10^{-6}\Omega\text{cm}$)	밀도 (g/cm^3)
Ag	1.59	10.5
Cu	1.67	9.0
Au	2.35	19.3
Al	2.65	2.7
Ni	6.84	8.9
Fe	9.71	7.8
Pb	20.00	11.4
Ti	42.00	4.5
스테인리스 (Cr 25%, Ni 20%, Fe 55%)	73.00	8.0
C	1,375.00	2.3

LIB에서는 음극용 집전체로서 구리가 사용되는데, 이것은 구리가 알루미늄 보다 더 우수한 전기 저항 값을 갖고 있기 때문이다. 전기화학적인 산화 환원 반응을 작동 원리로 하는 LIB는 필연적으로 느린 충전 및 방전 속도를 가지고 있기 때문에, LIB에서는 조금이라도 저항을 낮추려는 노력으로서 보다 우수한 전기 저항을 가지고 있는 구리를 사용한다. 그러나 높은 전압이 인가 되는 양극에는 분해 전압이 낮은 구리를 사용할 수가 없어서 EDLC와 동일하게 알루미늄을 양극용 집전체로 사용한다.

LIB용 집전체인 알루미늄은 슬래브 (slab) 상태의 것을 여러 단계의 압연을 반복함으로써 원하는 두께로 까지 압연된 알루미늄을 그대로 사용하지만,

EDLC용 집전체로서 사용하기 위해서는 원하는 두께로 까지 압연을 실시한 알루미늄의 후가공이 추가로 필요하다.

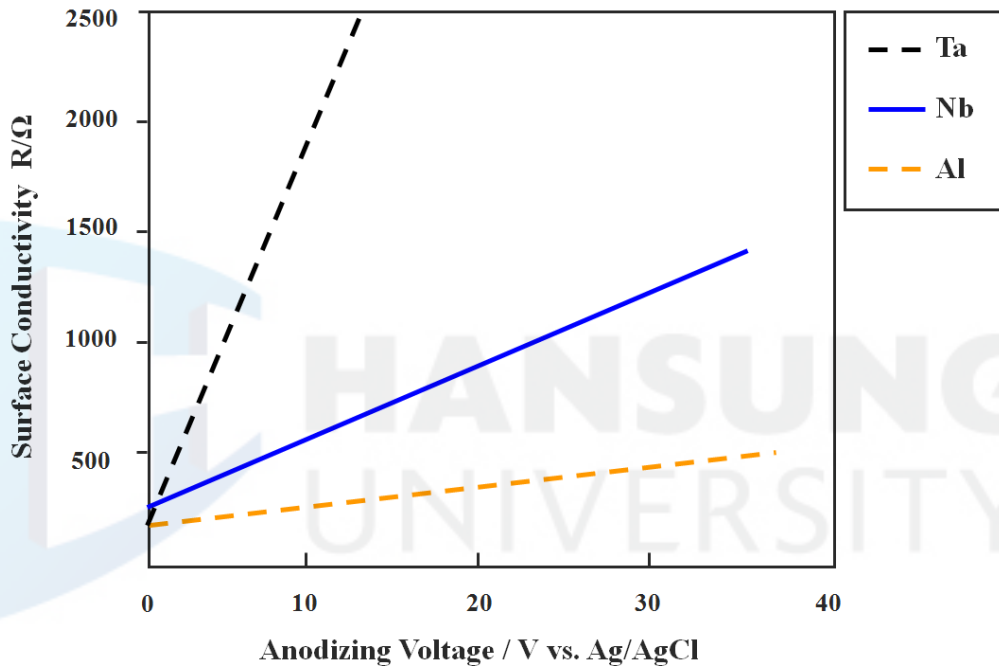
[표 2-4] 벨브 메탈의 유기 전해질 음이온에 대한 반응 형태

구 분		BF_4^-	PF_6^-	ClO_4^-
Al	반응형태	◎부동태화	◎부동태화	△부동태화
	전압	38	19	21
Nb	반응형태	▲부식	▲부식	○부동태화
	전압	3.2	3.8	6.5
Ta	반응형태	▲부식	▲부식	○부동태화
	전압	3.0	4.0	6.5
Ti	반응형태	△용매의 분해	△용매의 분해	△용매의 분해
	전압	4.6	4.6	4.6
Zr	반응형태	△용매의 분해	△용매의 분해	△용매의 분해
	전압	4.6	4.6	4.6
Hf	반응형태	○부동태화	○부동태화	▲부식
	전압	8	8	3.5

(뛰어나다) ◎, ○, △, ▲ (떨어지다)의 순서 전압 [V vs. Li/Li^+]

EDLC용 활물질로 사용되는 활성탄은 매우 높은 비표면적을 가지고 있기 때문에, 활성탄과 알루미늄 사이의 접착력을 증가시키기 위하여 최종 압연을 마친 알루미늄의 표면적을 넓히기 위한 후가공으로서 전기화학적인 에칭(etching)을 실시한다.

EDLC용 알루미늄의 표면적은 정전 용량 값으로 바꾸어 상대적으로 표현될 수 있다. 앞에서 기술한 식 (6)에서 거리 d 를 항상 일정하게 유지한다면, ϵ_0 와 ϵ_r 은 항상 같은 값을 갖는 상수이기 때문에 결국 알루미늄의 정전 용량은 알루미늄의 표면적 A 에만 의존하는 함수가 된다. 따라서 모든 EDLC용 알루미늄 집전체 제조업체에서는 알루미늄의 정전 용량 값으로 표면적을 대체하여 사용한다.⁷¹⁾



[그림 2-6] 산화 전압에 따른 밸브 메탈의 접촉 저항

2.2.2 알루미늄 집전체의 종류와 용도

알루미늄의 종류와 용도는 매우 다양하며, [표 2-5]에는 에너지 저장 장치용 집전체로서 사용되는 알루미늄에 대한 주요 화학 성분과 순도 그리고 사용되는 에너지 저장 장치의 종류에 대하여 나타냈다.

71) 이문수. (2009). 전계 논문.

EDLC용 집전체로서 사용되는 알루미늄은 1070재이다. 1070재의 알루미늄 보증 순도는 99.70 % 이상이지만, 실제 제품에서 유지되는 알루미늄 순도는 99.90 ~ 99.95 % 범위 안에 들어오는 고순도의 제품이 사용되고 있다.

[표 2-5] 알루미늄 종류에 따른 순도 및 용도

종 류 (JIS호칭)	화학생분(%)							용 도
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Al	
1N99	—	0.004	—	—	—	—	99.99	전해 커패시터
1N90	—	0.03	—	—	—	—	99.90	
1070	0.20	0.25	0.04	0.03	0.03	0.04	99.70	EDLC
1060	0.25	0.35	0.05	0.03	0.03	0.05	99.60	전해 커패시터
1050	0.25	0.40	0.05	0.05	0.05	0.05	99.50	배터리/ 전해커패시터
1235	0.65		0.05	0.05	0.05	0.10	99.35	배터리
1100	1.0		0.05 ~0.2	0.05	—	0.10	99.00	
3003	0.60	0.70	0.05 ~0.2	1.0 ~1.5	—	0.10	98.00	배터리/ 전해커패시터

거의 사용되고 있지는 않지만 전해 커패시터용 알루미늄 제품 중에서도 보증 순도가 99.70% 이상인 제품도 있다. 그러나 이것의 실제 알루미늄 순도는 99.70 ~ 99.80 % 범위로서 EDLC용으로 사용되는 제품과는 순도가 불과 0.02 ~ 0.03 % 밖에 차이가 나지는 않지만, 실제 이 둘의 전기 화학적 성질

은 매우 큰 차이를 보인다.

[표 2-5]에 있는 화학 성분의 종류는 매우 일부 화학종들만 나타낸 것이고, 실제 포함되어 있는 성분은 수십 종에 이른다. 배터리에서는 집전체로서의 알루미늄 순도 차이에 의한 영향은 무시해도 좋을 만큼 크지 않지만, EDLC에서는 집전체로서 사용한 알루미늄 순도의 매우 적은 차이뿐만 아니라, 포함하고 있는 특정한 화학종의 함량에 따라서도 EDLC 셀의 전기 화학적 특성에 큰 차이가 발생한다는 점을 고려해 볼 때, EDLC에서는 집전체로서 사용되는 알루미늄의 정확한 실제 순도와 구성 화학 성분들을 파악하는 것이 대단히 중요하다.⁷²⁾

전해커패시터용으로는 99.99 %와 99.90 %의 보증 순도인 것은 양극용 전극으로, 99.4 %인 것과 98.0 %의 보증 순도인 것은 음극용 전극으로 주로 사용된다. LIB용으로는 99.4 %, 99.35 %, 99.0 %, 98.0 % 등과 같이 다양한 보증 순도의 알루미늄이 사용되고 있고, 생산성을 향상시키고자 하는 배터리 업체들의 요구로 인해 특정 화학종들을 첨가하여 고강도화 시킨 알루미늄 제품들의 개발이 활발히 진행되고 있다.

72) 이문수. (2010). “집전체 표면 구조에 따른 EDLC 특성 변화”. 『제3회 초고용량 커패시터 산업 기술 WORK SHOP』, 한국전지연구조합.

2.3 유기 전해액내 알루미늄 집전체의 양극 산화 (anodic oxidation) 거동

LIB, EDLC 등과 같은 전기 화학 장치들에게서 전해액은 한 쌍을 이루고 있는 전극 사이에 있는 전하를 이온의 형태로 전달하기 위한 매개체로서의 역할을 한다.

대부분의 전해액은 물 또는 유기 용매와 그 안에 용해되어 있는 염 (용질)으로 구성되어 있으며, 작동 온도 범위 내에서 액체 상태로 존재한다. 먼저 배터리를 위한 전해액의 일반적인 최소 요구 사항은 다음과 같다.⁷³⁾

(1) 우수한 전기 전도도와 전기적 절연체 : 이온의 전달이 쉽게 될 수 있고, 자가 방전 (self-discharge)이 최소로 유지될 수 있다.

(2) 넓은 전기화학 창 (electrochemical window) : 양극과 음극의 작동 전압 범위 내에서 전해액의 분해가 발생하지 않아야 한다.

(3) 기타 구성 재료들과의 불활성 (inert) : 전해지, 집전체, 외장재와의 화학적 반응이 없어야 한다.

(4) 전기적, 기계적 또는 열적으로 가혹한 외부 조건에 대해서 잘 견뎌야 한다.

(5) 구성 성분들이 환경 친화적이어야 한다.

LIB용 전해액으로는 일반적으로 카보네이트 (carbonate)계 유기 용매에 리튬 헥사플루오로포스페이트 (lithium hexafluorophosphate, LiPF_6) 염을 용해시킨 것이 사용되는데, 현재는 카보네이트계 용매 중에서도 주로 에틸렌 카보네이트 (ethylene carbonate, EC), 디에틸 카보네이트 (diethyl carbonate, DEC), 디메틸 카보네이트 (dimethyl carbonate, DMC), 에틸메틸 카보네이트 (ethylmethyl carbonate)가 사용된다.⁷⁴⁾⁷⁵⁾

73) Xu, K. (2004). "Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries". 『Chemical reviews』, 104(10): 4303-4418.

74) Balakrishnan, P. G., et al. (2006). "Safety mechanisms in lithium-ion batteries". 『Journal of Power Sources』, 155(2): 401-414.

75) Ding, M. S., et al. (2001). "Change of conductivity with salt content, solvent composition, and temperature for electrolytes of LiPF_6 in ethylene carbonate-ethyl methyl carbonate". 『Journal of the Electrochemical Society』, 148(10): A1196-A1204.

EDLC용 전해액은 아래의 네 가지 기본적인 요구 사항을 만족시켜야 한다.⁷⁶⁾ 그리고 이러한 요구 사항은 LIB에서 보다 더 엄격하기 때문에 사용 가능한 전해액은 매우 제한적이다.⁷⁷⁾

(1) 우수한 전기 전도도 : EDLC의 내부 저항은 충전 방전 사이클링(cycling)을 하는 동안 전압 강하 (voltage drop)로 인한 에너지 손실을 가져오기 때문에 전기 전도도가 우수해야 한다.

(2) 우수한 전기 화학적 안정성 : EDLC의 최대 작동 전압은 전해액의 분해 전압에 의해 좌우되기 때문에 사용하는 전극물질에 대하여 넓은 안정적 전위 범위를 갖아야 한다.

(3) 높은 이중층 용량 : EDLC의 용량은 전극의 용량에 비례하기 때문에 사용하는 전극에 대하여 높은 이중층 용량을 나타내야 한다.

(4) 넓은 작동 온도 범위 : EDLC는 적어도 $-25 \sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 그리고 가급적이면 $-40 \sim 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 작동해야 하므로, 넓은 범위에 걸쳐서 위의 요구 사항 (1) ~ (3)번이 모두 만족해야 한다.

EDLC용 전해액으로는 PC 또는 ACN에 제 4급 암모늄 염 (quaternary ammonium salt)을 용해시킨 용액을 사용하며, 그 중에서도 특히 TEABF₄/PC와 TEABF₄/ACN이 현재 가장 일반적으로 쓰인다.⁷⁸⁾⁷⁹⁾

2.3.1 LIB용 전해액 및 염의 종류에 따른 알루미늄 집전체의 양극 산화 거동

LIB가 충전되면 (+) 전극에 리튬 대비 4 V 정도의 높은 전압이 형성되는

76) Ue, M. (2007). "Chemical capacitors and quaternary ammonium salts". 『Electrochemistry』, 75(8): 565-572.

77) Ue, M., et al. (1994). "Electrochemical properties of organic liquid electrolytes based on quaternary onium salts for electrical double-layer capacitors". 『Journal of the Electrochemical Society』, 141(11): 2989-2996.

78) Ue, M. (1994). "Conductivities and ion association of quaternary ammonium tetrafluoroborates in propylene carbonate". 『Electrochimica Acta』, 39(13): 2083-2087.

79) Ruch, P. W., et al. (2010). "A comparison of the aging of electrochemical double layer capacitors with acetonitrile and propylene carbonate-based electrolytes at elevated voltages". 『Electrochimica Acta』, 55(7): 2352-2357.

데, 이와 같은 높은 전압은 대부분의 금속에게 있어서는 매우 심한 산화 및 부식 조건 아래에 있게 되는 것이고,⁸⁰⁾ LIB용 양극 집전체로서 사용되는 금속인 알루미늄의 부식은 다음과 같은 문제를 야기한다. 첫째, 양극 활물질의 부동태화. 둘째, 알루미늄 고체 부식물로 인한 전기적 저항 증가. 셋째, 전해액 내에 용해된 알루미늄 부식물로 인한 전해액 오염 및 그로인한 자가 방전의 증가. 넷째, 용해된 Al^{3+} 이온의 음극에서의 환원성 증착 등이다. 그리고 이러한 문제들은 결국 배터리의 수명과 사이클 성능에 대단히 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다.⁸¹⁾ 따라서 이러한 문제를 개선하기 위한 LIB용 전해액 내 알루미늄의 전기화학적 산화 거동에 대한 많은 연구가 있어왔다.

Braithwaite 연구그룹은 1M의 $LiPF_6$ 를 공통의 염으로 하고, PC와 DEC를 1:1로 혼합한 것과 EC와 DMC를 1:1로 혼합한 것을 각각의 용매로 한 용액을 전해액으로 하여 표준 3전극 시스템 (3-electrode system)을 구성한 후 1100개 (순도 99.0 %)와 1145개 (순도 99.45 %) 알루미늄의 부식 특성을 조사하였다.

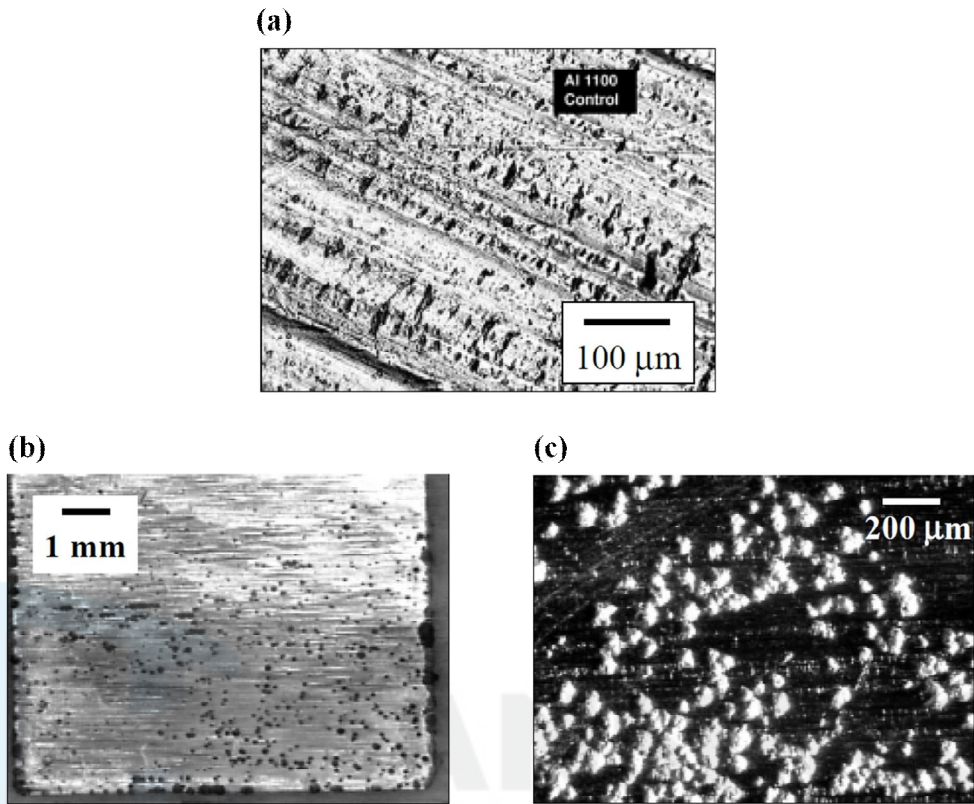
그 결과, PC:DEC를 용매로 하는 전해액내에서 사이클이 늘어날수록 알루미늄의 부식 피트 밀도 (pit density)가 증가하였으며, EC:DMC를 용매로 하는 전해액내에서는 PC:DEC를 용매로 하는 전해액에서 보다 부식 피트 밀도가 더 높게 형성된다는 것을 [그림 2-7]과 같이 주사 전자 현미경 (Scanning Electron Microscope, SEM)을 통해 확인하였다.

또한, [그림 2-8]과 같이 전기화학 임피던스 분광법 (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 분석을 통해 사이클 실험 전체에 걸쳐 EC:DMC를 용매로 하는 전해액이 PC:DEC를 용매로 하는 전해액 보다 피팅 저항 (pitting resistance, R_{pit})이 더 낮기 때문에 부식성이 더 있다는 것을 확인 하였다.⁸²⁾

80) Kawakita, J., et al. (2000). "Anodic oxidation behaviour of aluminium in propylene carbonate". 『Journal of power sources』, 90(2): 182-187.

81) Zhang, S. S., et al. (2002). "Aluminum corrosion in electrolyte of Li-ion battery". 『Journal of Power Sources』, 109(2): 458-464.

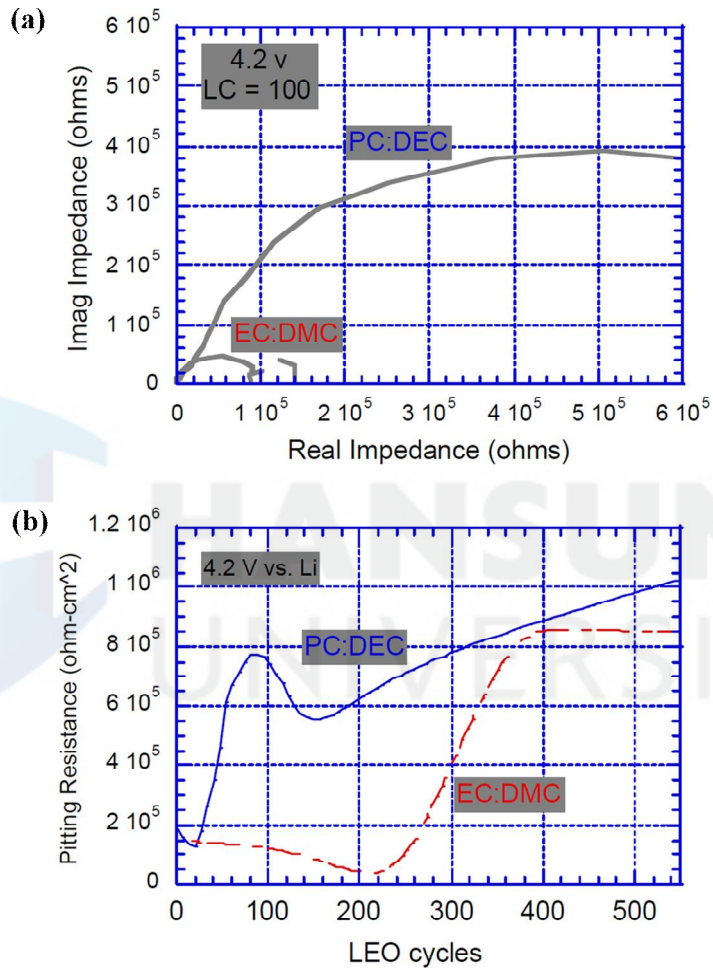
82) Braithwaite, J. W., et al. (1999). "Corrosion of lithium-ion battery current collectors". 『Journal of the electrochemical society』, 146(2): 448-456.



[그림 2-7] 두 가지 다른 전해액내 사이클 후의 알루미늄 표면 SEM: (a) 사이클 전, (b) PC:DEC를 용매로 사용한 전해액 690 사이클 후, (c) EC:DMC를 용매로 사용한 전해액 내 150 사이클 후.

Yang 연구그룹은 PC를 공통의 용매로 사용하고 첨가하는 염의 종류를 리튬 비스트리플루오로메틸설포닐이미드 [lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$], 비스트리플루오로메틸설포닐메티드 [lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)methide, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$], 리튬 트리플루오로메탄설포네이트 (lithium trifluoromethanesulfonate, LiCF_3SO_3), LiPF_6 , 리튬 테트라플루오로보레이트 (lithium tetrafluoroborate, LiBF_4), 그리고 리튬 퍼클로레이트 (lithium perchlorate, LiClO_4)로 각각 다르게 한 전해액 내에서 표면을 긁은 (scratched) 알루미늄의 부식을 순환 전압-전류법 (cyclic voltammetry, CV)을 통해 조사하였고, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$,

LiCF_3SO_3 , 그리고 LiClO_4 를 염으로 포함하는 전해액 내에서는 심각한 부식이 발생하였지만 LiPF_6 와 LiBF_4 를 염으로 포함하는 전해액 내에서는 보호막이 형성되어 부식이 억제되는 것을 확인하였다.⁸³⁾

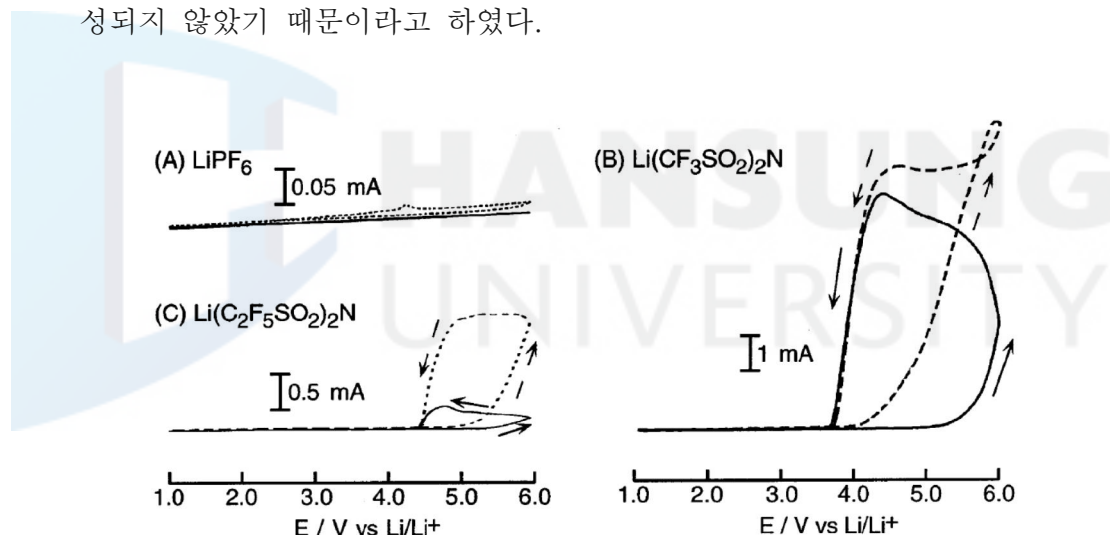


[그림 2-8] 두 가지 다른 전해액내 알루미늄 EIS 분석 결과: (a) PC:DEC와 EC:DMC 전해액내 알루미늄의 Nyquist 플롯 (b) PC:DEC와 EC:DMC 전해액내 알루미늄에 대한 산출된 R_{pit} 에 미치는 사이클 효과.

83) Yang, H., et al. (2000). "Aluminum corrosion in lithium batteries an investigation using the electrochemical quartz crystal microbalance". 『Journal of The Electrochemical Society』, 147(12): 4399-4407.

Morita 연구그룹은 EC와 DMC를 1:1로 혼합한 용매 안에 LiPF_6 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI), 그리고 리튬 비스퍼플루오로에틸술폰이미드 [lithium bis(perfluoroethylsulfonyl)imide, $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiBFTI)]를 각각 염으로 하는 전해액내에서 99.999 %의 순도를 갖는 알루미늄의 양극 분극 거동을 조사하였다.

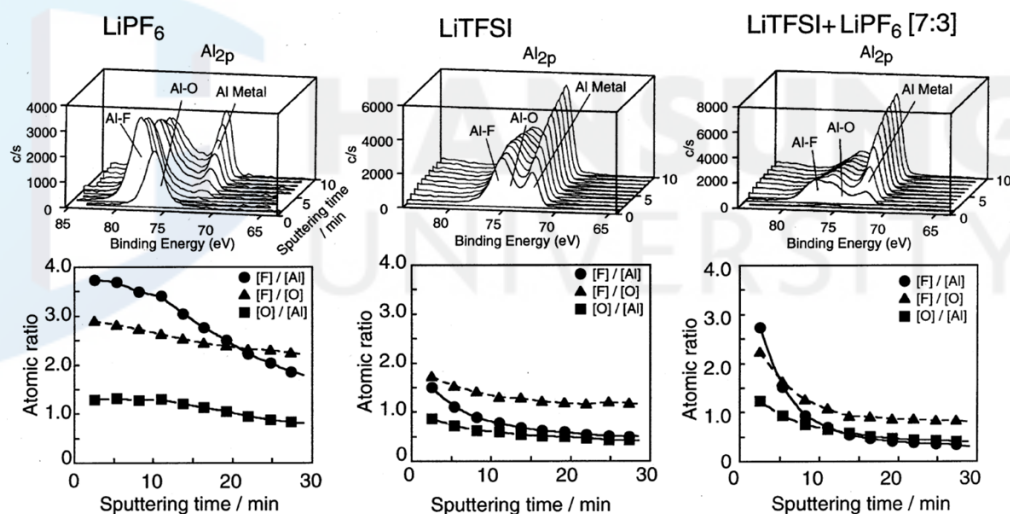
[그림 2-9]와 같은 CV를 얻을 수 있었고, $\text{LiPF}_6 > \text{LiBFTI} > \text{LiTFSI}$ 의 순서로 전압에 대한 전류의 신호가 낮은 것으로 조사되었으며, 이에 따라 알루미늄의 안정성은 LiPF_6 염을 포함한 전해액이 가장 우수한 것으로 확인되었다. LiPF_6 를 포함한 전해액 내에서는 알루미늄 표면이 AlF_3 또는 비화학양론적 (non-stoichiometric)인 Al-O-F 화합물로 구성된 보호막으로 덮여졌지만, LiTFSI를 포함한 전해액 내에서는 알루미늄의 표면 산화가 보호막처럼 형성되지 않았기 때문이라고 하였다.



[그림 2-9] 1M의 LiX을 포함한 1:1 EC+DMC 용매 내에서 알루미늄의 cyclic voltammetry: (a) $X = \text{LiPF}_6$, (b) $X = \text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (c) $X = \text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$.

[그림 2-10]은 각기 다른 염을 포함한 전해액 내에서 전위 사이클링 (potential cycling) 후 알루미늄 집전체의 표면에 대한 X선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)의 Al2p 스펙트럼이다. [그림

2-10]에서와 같이 LiPF_6 와 LiTFSI 에 의해 표면 원자 조성비가 다르게 나타났는데, (a)에서는 $[\text{F}]/[\text{Al}]$ 의 조성비 값이 높게 나타났으며, 이것은 LiPF_6 전해액에서 알루미늄의 표면 필름이 AlF_3 가 풍부한 성분으로 구성되어 있음을 나타내지만, (b)에서는 $[\text{F}]/[\text{Al}]$ 의 조성비 값이 처음부터 낮았으며, 이것은 LiTFSI 전해액에서는 본래 알루미늄이 상당부분 표면에 노출이 되어있다는 것을 의미한다. (c)는 LiTFSI 에 LiPF_6 를 혼합시킨 전해액에서 처리된 알루미늄에 대해서 얻은 원자 조성비이며, LiTFSI 로만 처리된 알루미늄의 표면보다 $[\text{F}]/[\text{Al}]$ 의 조성비 값이 더 높게 나타났다. 이러한 결과는 LiTFSI 와 LiPF_6 를 혼합시킨 전해액에 노출된 알루미늄의 표면이 AlF_3 가 풍부한 성분으로 덮여져있고, LiTFSI 에 LiPF_6 를 첨가하는 것이 알루미늄의 전기화학적 부식에 대한 저항성을 개선시켰다고 하였다.⁸⁴⁾



[그림 2-10] 1M의 LiX 안에서 사이클링 후 알루미늄 집전체에 대한 XPS 스펙트럼: X = LiPF_6 , LiTFSI , $\text{LiPF}_6 + \text{LiTFSI}$ [7:3].

Zhang과 Jow는 EC/DME 혼합 용매에 녹인 염의 종류에 따라 산화전위

84) Morita, M., et al. (2002). "Anodic behavior of aluminum in organic solutions with different electrolytic salts for lithium ion batteries". 『Electrochimica Acta』, 47(17): 2787-2793.

에 대한 알루미늄의 안정성이 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3 < \text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2 < \text{LiClO}_4 < \text{LiPF}_6 < \text{LiBF}_4$ 순으로 증가한다고 하였으며, 퍼플루오로-1-부탄설폰일 프루오라이드 [perfluoro-1-butanefluoride (C₄F₉SO₂F)]와 같은 활성 fluoride를 첨가할 경우 알루미늄의 피팅 전위 (pitting potential, E_p)를 증가시킬 수는 있지만, 그럼에도 여전히 높은 전압에서의 알루미늄 부식은 억제할 수 없다고 하였다.⁸⁵⁾

그 밖에, 사용한 용매 또는 염의 종류에 따라 전해액내에서 알루미늄의 전기화학적 안정성이 달라진다는 연구는 1995년 Kanamura,⁸⁶⁾ 1997년 Choe⁸⁷⁾와 Krause,⁸⁸⁾ 2000년 Wang⁸⁹⁾과 Plichta,⁹⁰⁾ 2001년 Zhang,⁹¹⁾ 2002년 Kanamura,⁹²⁾ 2003년 Morita,⁹³⁾ 2004년 Song,⁹⁴⁾ 2007년과 2008년 Peng,⁹⁵⁾⁹⁶⁾ 2009년 Nadhera,⁹⁷⁾ 2010년 Mun⁹⁸⁾과 markovsky,⁹⁹⁾ 2012년 Ch

85) Zhang, S. S., et al. (2002). op. cit., p.458-464.

86) Kanamura, K., et al. (1995). "Electrochemical oxidation of propylene carbonate (containing various salts) on aluminium electrodes". 『Journal of power sources』, 57(1-2): 119-123.

87) Choe, H. S., et al. (1997). "Characterization of some polyacrylonitrile-based electrolytes". 『Chemistry of materials』, 9(1): 369-379.

88) Krause, L. J., et al. (1997). "Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonyl imides; new lithium salts for lithium-ion cells". 『Journal of power sources』, 68(2): 320-325.

89) Wang, X., et al. (2000). "Inhibition of anodic corrosion of aluminum cathode current collector on recharging in lithium imide electrolytes". 『Electrochimica Acta』, 45(17): 2677-2684.

90) Plichta, E. J., et al. (2000). "A low-temperature electrolyte for lithium and lithium-ion batteries". 『Journal of Power Sources』, 88(2): 192-196.

91) Zhang, S., et al. (2001). "Self-discharge of Li/LixMn2O4 batteries in relation to corrosion of aluminum cathode substrates". 『Journal of power sources』, 102(1-2): 16-20.

92) Kanamura, K., et al. (2002). "Electrochemical Behavior of Al Current Collector of Rechargeable Lithium Batteries in Propylene Carbonate with LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, or Li(C₄F₉SO₂)(CF₃SO₂)N". 『Journal of The Electrochemical Society』, 149(2): A185-A194.

93) Morita, M., et al. (2003). "Anodic behavior of aluminum current collector in LiTFSI solutions with different solvent compositions". 『Journal of power sources』, 119: 784-788.

94) Song, S. W., et al. (2004). "Effect on aluminum corrosion of LiBF₄ addition into lithium imide electrolyte; a study using the EQCM". 『Electrochimica Acta』, 49(9-10): 1483-1490.

95) Peng, C., et al. (2007). "Anodic behavior of Al current collector in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide ionic liquid electrolytes". 『Journal of Power Sources』, 173(1): 510-517.

o,¹⁰⁰⁾ 2013년 matsumoto¹⁰¹⁾, 2014년 Kühnel¹⁰²⁾ 등과 같은 연구들이 있다.

2.3.2 LIB용 전해액내 알루미늄 집전체의 특성에 따른 전기화학적 안정성

앞에서 알루미늄의 양극 산화 거동에 따른 전기화학적 안정성이 사용하는 전해액의 용매나 염에 의존한다는 연구들에 대하여 살펴보았지만, 그 뿐만 아니라 알루미늄의 특성에 따라서도 전기화학적 안정성은 달라진다.

Iwakura 연구그룹은 EC-DEC를 용매로 하고 LiClO₄와 LiPF₆를 각각의 염으로 하는 두 가지의 전해액 내에서 순도가 다른 알루미늄의 시간대전류법 (chronoamperometry, CA)을 리튬 대비 4.5 V에서 실시하였고, 실험에 사용한 알루미늄의 순도는 각각 99.99 %, 99.85 %, 99.30 %, 96.90 % 이었다.

[그림 2-11]에서 LiClO₄/(EC-DEC) 전해액의 경우 시간이 지날수록 양극 산화 전류 밀도의 감소가 알루미늄의 순도에 따라 달라졌으며, 99.99 % > 99.85 % > 99.30 % > 96.90 %의 순으로 안정한 것으로 나타났고, LiPF₆/(EC-DEC) 전해액의 경우에는 그 차이가 무시할 만큼 적은 것으로 나 확인되었다고 하였다.¹⁰³⁾

96) Peng, C., et al. (2008). "Investigation of the anodic behavior of Al current collector in room temperature ionic liquid electrolytes". 『Electrochimica Acta』, 53(14): 4764-4772.

97) Nadhern, M., et al. (2009). "Electrochemical behavior of Li₂FeSiO₄ with ionic liquids at elevated temperature". 『Journal of the Electrochemical Society』, 156(7): A619-A626.

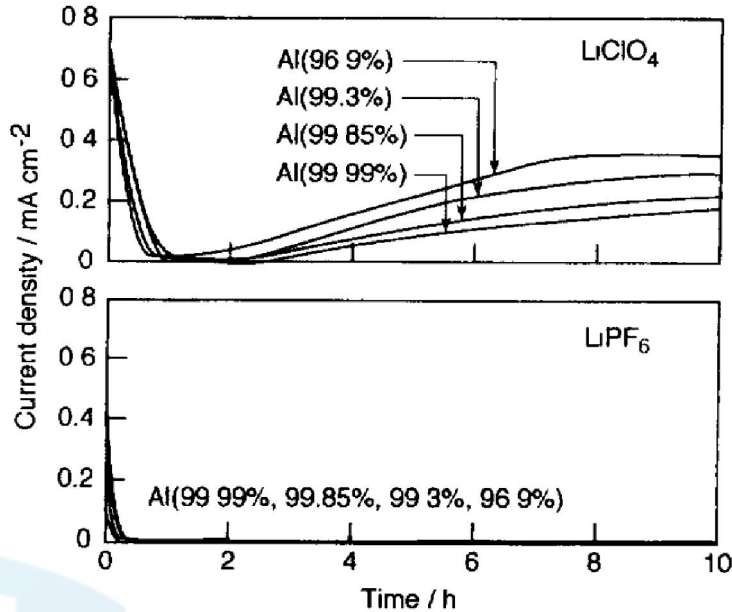
98) Mun, J., et al. (2010). "Linear-sweep thermammetry study on corrosion behavior of Al current collector in ionic liquid solvent". 『Electrochemical and Solid-State Letters』, 13(8): A109-A111.

99) markovsky, B., et al. (2010). "On the electrochemical behavior of aluminum electrodes in nonaqueous electrolyte solutions of lithium salts". 『Journal of The Electrochemical Society』, 157(4): A423-A429.

100) Cho, E., Mun, et al. (2012). "Corrosion/passivation of aluminum current collector in bis (fluorosulfonyl) imide-based ionic liquid for lithium-ion batteries". 『Electrochemistry Communications』, 22: 1-3.

101) matsumoto, K., et al. (2013). "Suppression of aluminum corrosion by using high concentration LiTFSI electrolyte". 『Journal of Power Sources』, 231: 234-238.

102) Kühnel, R. S., et al. (2014). "Comparison of the anodic behavior of aluminum current collectors in imide-based ionic liquids and consequences on the stability of high voltage supercapacitors". 『Journal of Power Sources』, 249: 163-171.



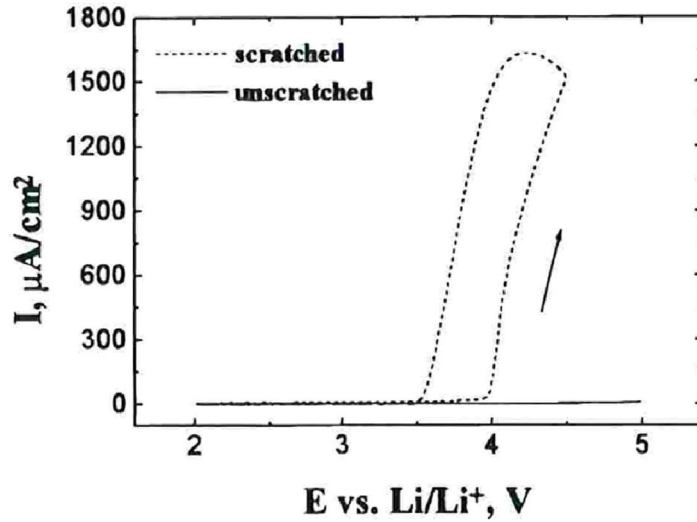
[그림 2-11] 1M LiClO₄/(EC-DEC)와 1M LiPF₆/(EC-DEC) 전해액내 각기 다른 순도의 알루미늄에 대한 Chronoamperometry 그래프: 4.5V vs. Li⁺/Li.

Yang 연구그룹은 동일한 LiN(CF₃SO₂)₂/PC 전해액 내에서 표면을 긁은 알루미늄과 표면을 긁지 않은 (unscratched) 알루미늄의 순환 전압-전류 그림 (cyclic voltammogram, CV)을 비교한 결과, [그림 2-12]에서와 같이 표면을 긁은 알루미늄에서는 급격한 전류의 증가가 나타났으나, 표면을 긁지 않은 알루미늄의 전류 신호는 거의 변화가 없는 것을 확인하였다.

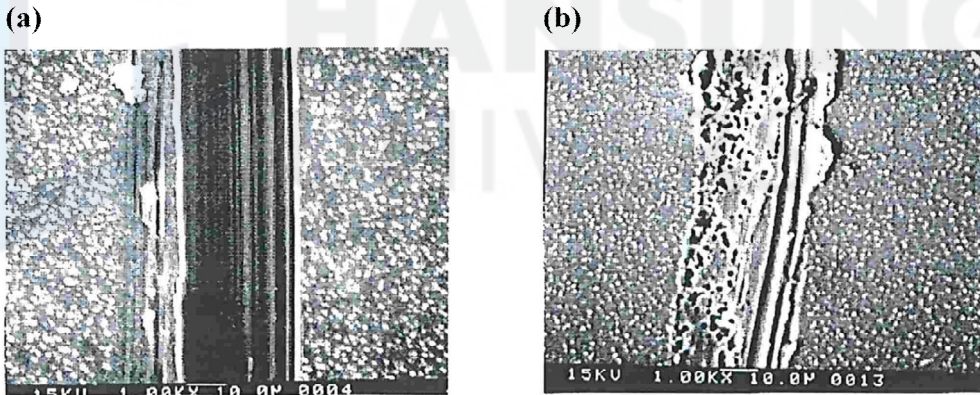
또한, [그림 2-13]은 표면을 긁은 알루미늄을 LiN(CF₃SO₂)₂/PC 전해액 내에서 CV를 실시하기 전과 후의 표면을 비교한 SEM 사진이다. [그림 2-13] (b)에서와 같이 CV 후의 알루미늄 표면 에서는 부식 피트가 관찰되며, 알루미늄 표면 부동태 산화막의 상태가 부식 피트와 명백하게 관련이 있다는 보고를 하였다.¹⁰⁴⁾

103) Iwakura, C., et al. (1997). op. cit., p.302.

104) Yang, H., et al. (2000). op. cit., p.16-20.



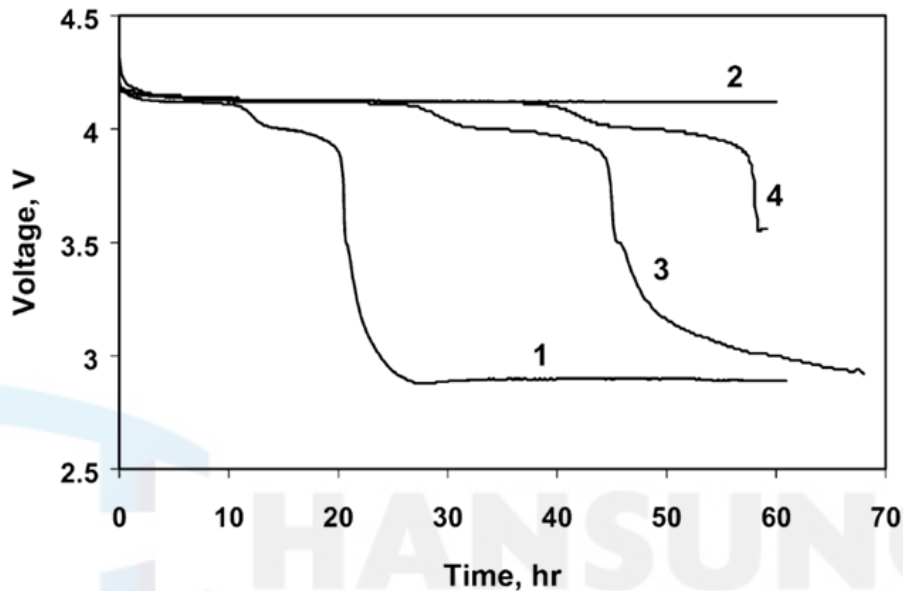
[그림 2-12] 표면을 긁은 (scratched) 것과 긁지 않은 (unscratched) 알루미늄의 Cyclic voltammogram.



[그림 2-13] $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2/\text{PC}$ 전해액내에서 표면을 긁은 알루미늄의 cyclic voltammetry를 실시하기 전과 후의 SEM 사진: (a) cyclic voltammetry 실시 전, (b) cyclic voltammetry 실시 후.

Zhang 연구그룹은 공기 중에서 480°C , 24시간 동안 열처리를 실시하여 표면에 부동태막 (passivation film)을 형성시킨 알루미늄과 아무런 전처리도 실시하지 않은 알루미늄으로 개회로전압 (open circuit voltage, OCV)을 측정

하여 자가 방전 실험 (self-discharge)을 실시하였으며, OCV 측정에 사용하였던 서로 다른 알루미늄으로 선형 스캔 전압-전류법 (linear scan voltammetry, LSV)을 실시하였다.

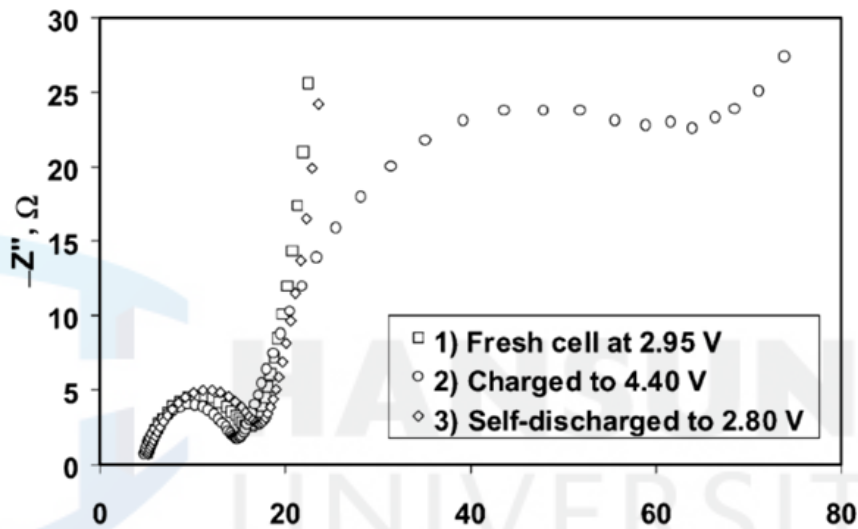


[그림 2-14] 4.4 V vs. Li^+/Li 로 충전한 배터리의 OCV 곡선. 1번 곡선은 1M $\text{LiClO}_4/(\text{EC}-\text{DMC})$ 전해액과 전처리를 하지 않은 알루미늄을 집전체로 사용한 셀. 2번 곡선은 다른 조건은 1번 곡선과 동일하며 LiClO_4 대신 LiPF_6 를 사용한 셀. 3번 다른 조건은 1번 곡선과 동일하며 집전체만 전처리를 실시한 알루미늄을 집전체로 사용한 셀. 4번 곡선은 다른 조건은 1번 곡선과 동일하며 충전 전압만 4.2 V로 충전한 셀.

[그림 2-14]의 1번 곡선은 아무런 전처리를 실시하지 않은 알루미늄을 집전체로서 하고 $\text{LiClO}_4/(\text{EC}-\text{DMC})$ 를 전해액으로서 사용한 리튬 이온 배터리를 4.4 V로 충전한 후의 OCV이고, 2번 곡선은 1번 곡선의 조건과 다른 것은 모두 동일하며 전해질로서 사용한 염의 종류만 LiClO_4 대신 LiPF_6 를 사용한 리튬 이온 배터리의 OCV이다. 3번 곡선은 1번 곡선의 조건과 다른 것은 모두 동일하며 집전체로서 전처리를 실시하지 않은 알루미늄 대신 전처리를

실시한 알루미늄을 사용한 리튬 이온 배터리의 OCV이며, 마지막으로 4번 곡선은 1번 곡선의 조건과 모두 동일하며 충전 전압만 4.4 V가 아닌 4.2 V로 충전한 리튬 이온 배터리의 OCV이다.

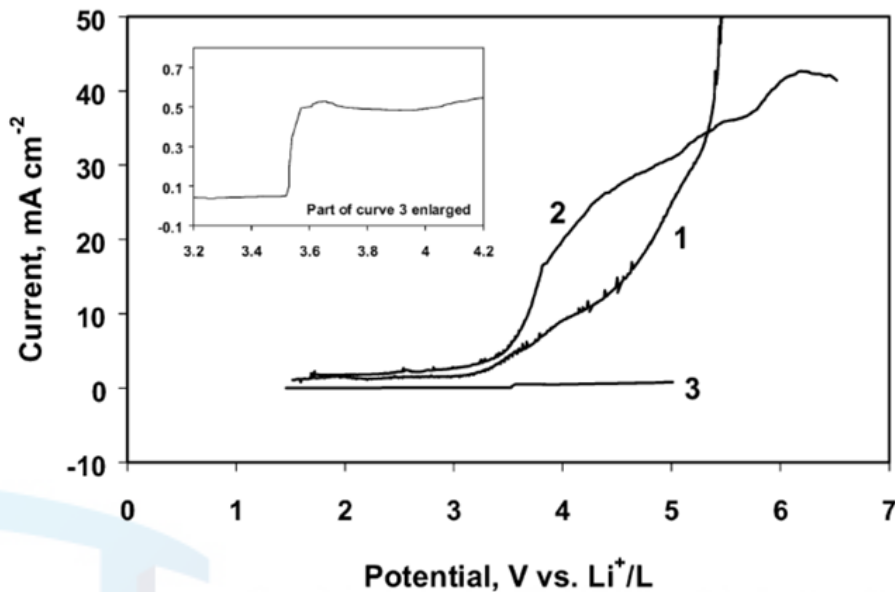
곡선 1번과 3번을 비교해 보면 전처리를 실시하지 않은 알루미늄을 집전체로 사용한 배터리의 자가 방전이 전처리를 실시한 알루미늄을 집전체로 사용한 배터리의 자가 방전 보다 훨씬 더 빠르게 일어났다.



[그림 2-15] 1M LiClO₄/(EC-DMC) 전해액과 전처리를 실시하지 않은 알루미늄을 집전체로 사용한 셀의 Impedance 그래프.

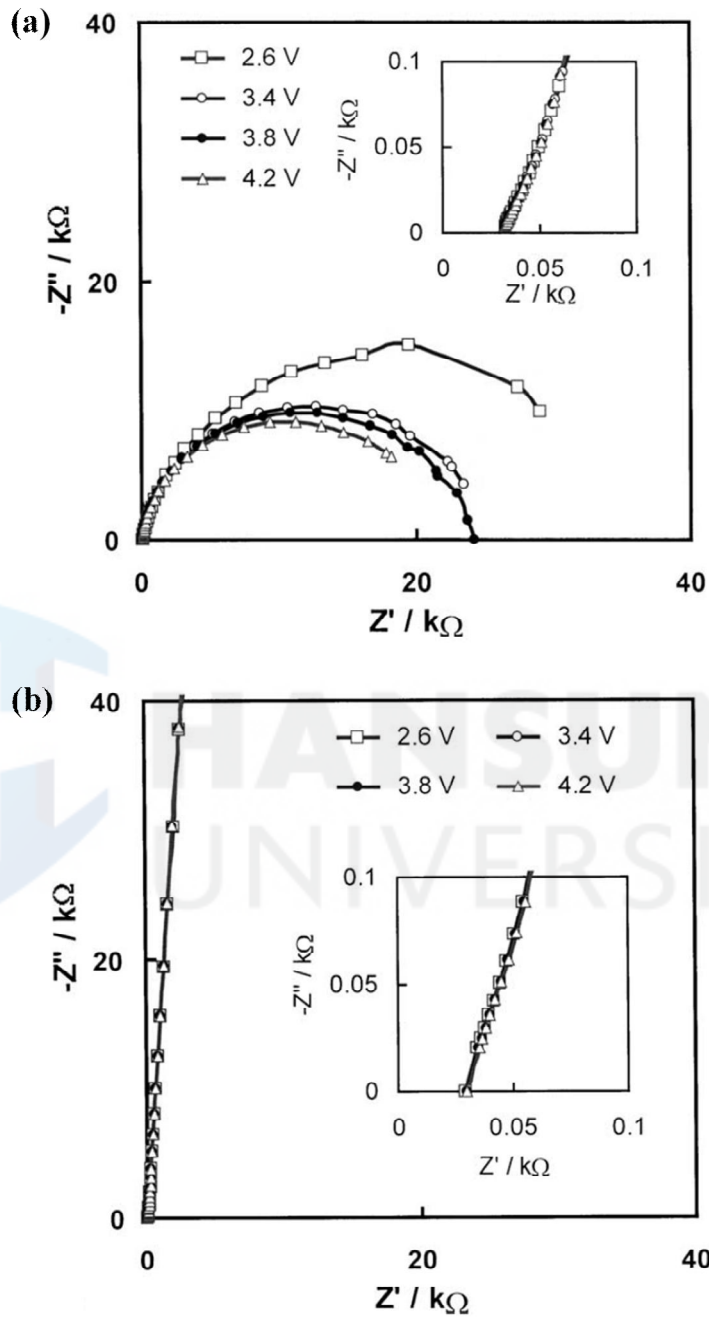
아무런 전처리를 실시하지 않은 알루미늄을 집전체로서 하고 LiClO₄/(EC-DMC)를 전해액으로서 사용한 리튬 이온 배터리에 대한 임피던스 (impedance) 측정 결과인 [그림 2-15]는 LiClO₄를 전해액으로 사용한 경우에서도 충전시 부동태 층 (passivation layer)이 형성되었다가 자가 방전이 일어날 때 빠르게 사라지는 것을 나타내며, 따라서 전해액 내에서 전처리가 되지 않은 알루미늄의 부식이 빠르게 발생하는 것이다. 이러한 결과는 LiClO₄를 포함한 전해액이 충전 시 알루미늄의 표면에 부동태 층을 형성시키는 하지만, 이 층은 매우 불안정하며 가만히 두게 되면 빠르게 사라진다.

그러므로 짧은 기간 안에 배터리의 완전 방전 현상을 가져오게 되는 것이다.



[그림 2-16] 참조 전극과 대전극으로서 리튬, 작업 전극으로서 알루미늄을 사용한 전기화학적 부식 셀의 LSV 그래프. 1번 곡선은 1M $\text{LiClO}_4/(\text{EC}-\text{DMC})$ 를 전해액으로 한 셀. 2번 곡선은 LiClO_4 대신 LiPF_6 를 사용한 셀. 3번 곡선은 1번 곡선과 다른 조건은 동일하며 480°C , 24h 동안 열처리 하여 전처리를 실시한 알루미늄을 작업 전극으로서 사용한 셀.

[그림 2-16]은 참조 전극 (reference electrode)과 상대 전극(counter electrode)으로서 리튬을 사용하였고 작업 전극 (working electrode)으로서는 알루미늄을 사용하여 측정한 LSV 곡선 이다. 1번 곡선은 아무런 전처리를 실시하지 않은 알루미늄을 작업 전극으로 하고 $\text{LiClO}_4/(\text{EC}-\text{DMC})$ 를 전해액으로 하여 측정한 것이고, 2번 곡선은 1번 곡선의 조건과 다른 것은 모두 동일하며 전해질로서 사용한 염의 종류만 LiClO_4 대신 LiPF_6 를 사용한 것이며, 3번 곡선은 1번 곡선의 조건과 다른 것은 모두 동일하며 전처리를 실시하지 않은 알루미늄 대신 전처리를 실시한 알루미늄을 작업 전극으로 사용하여 측정한 LSV 곡선이다.



[그림 2-17] 1M LiClO₄, 1:1 EC/DMC 전해액내 알루미늄의 EIS 그래프:
 (a) 전처리를 하지 않고 표면을 긁어내어 새롭게 다른 표면 상태를 만든 알루미늄,
 (b) 480°C, 24h 동안 열처리 하여 전처리를 실시한 알루미늄.

곡선 1번과 3번을 비교해 보면 같은 전해액내에서 아무런 처리를 하지 않은 알루미늄의 경우 부식이 빠르게 일어났지만, 높은 온도로 알루미늄에 전처리를 실시하여 표면에 부동태 층을 형성시킨 경우에는 부식으로부터 알루미늄을 보호하는 효과를 얻을 수 있었다. 하지만, 그럼에도 불구하고 전처리를 통해 만든 부동태층도 리튬 이온 배터리를 오랜 기간 저장할 경우 알루미늄의 공식 (pitting corrosion)을 막을 수는 없다고 하였다.¹⁰⁵⁾

다른 한편, Zhang 연구그룹은 공기 중에서 480℃, 24시간 동안 열처리를 실시하여 표면에 산화물을 기반으로 한 부동층 (passive layer)을 만든 알루미늄과 아무런 전처리도 하지 않은 알루미늄을 굽어내어 새롭게 다른 표면 상태를 만든 것에 대한 1M LiClO₄, 1:1 EC/DMC 전해액내에서 EIS를 측정하였다 [그림 2-17].

먼저 전처리를 하지 않고 표면을 굽어내어 새롭게 다른 표면 상태를 만든 알루미늄에 대한 EIS인 [그림 2-17]의 (a)를 보면, 분극 전압 (polarization potential)이 높아질수록 반원의 직경 (semicircle's diameter)은 감소하고 있다. 이것은 다른 전해액들에게서도 관측되는 일반적인 부식 특성이다. 그러나 산화 전처리를 실시한 알루미늄의 EIS인 [그림 2-17] (b)에서는 반원이 보이지 않고 오로지 직선의 형태로 나타난다. 이러한 차이점은 전처리를 통하여 표면에 만들어진 부동층이 알루미늄의 부식에 대한 효과적으로 저항하였다는 것을 나타내는 것이라고 하였다.¹⁰⁶⁾

105) Zhang, S., et al. (2001). op. cit., p.16-20.

106) Zhang, S. S., et al. (2002). op. cit., p.302.

2.4 EDLC 성능 열화의 원인

EDLC는 초기 고장 (early failure)과 마모 고장 (wear out failure)의 전형적인 두 가지의 고장 모드를 가지고 있다. 초기 고장 모드는 제조업체 또는 고객 측에서 정기적인 검사를 통해 주로 걸러지며, 따라서 초기 고장 모드의 고장률은 시간에 따라 빠르게 감소한다. 마모 고장 모드의 유형과 원인은 다음과 같다.¹⁰⁷⁾

(1) 내부 압력에 의한 셀 케이스 개방 (cell case opening); 전압과 온도는 작동 시간에 따라 증가하는 셀 내부의 가스 압력 발생. 이 압력이 정해진 한계에 도달하면 셀 케이스 벽에 설계가 되어있는 홈 또는 방압 밸브 (pressure relief valve) 부드럽게 개방되면서 EDLC의 폭발 회피.

(2) 정전 용량의 20% 이상 감소; 전기화학적 사이클링 동안 가용한 활성탄의 표면과 이온의 감소.

(3) 등가직렬저항 (Equivalent Series Resistance, ESR)의 100% 이상 증가; 집전체 위의 전극의 접착성이 시간과 온도에 의해 약해지며 이온의 가용성의 감소.

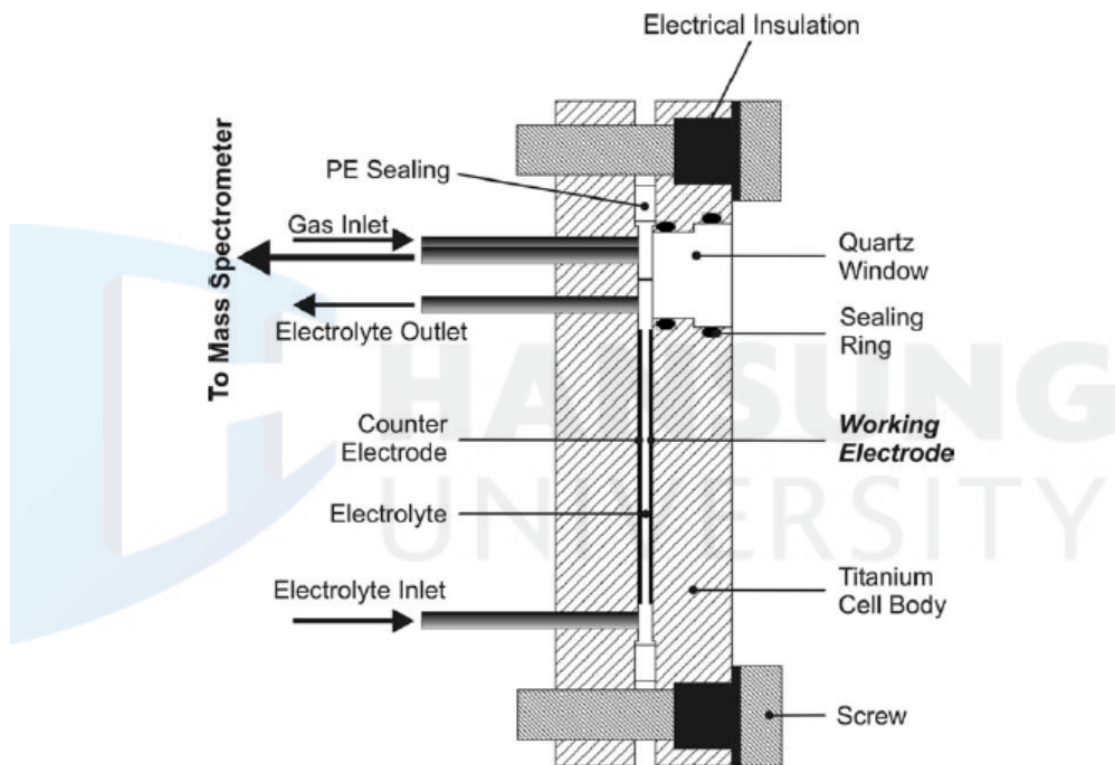
이와 같은 고장 모드의 원인이 되는 EDLC의 성능 열화를 막고 사이클 수명 (cycle life)를 향상시키기 위하여, 근본적인 성능 열화 원인에 관한 보다 자세한 연구들이 있어왔다.

2.4.1 EDLC용 전해액 및 활성탄의 열화

전해질을 포함한 PC의 전기화학적 안정성에 관한 연구는 LIB 분야에서 많은 연구가 있어왔다. 그러나 EDLC용 전해액인 PC내 제 4급 암모늄염의 전기화학적 안정성에 관한 연구는 거의 없었다. Hahn 연구 그룹은 EDLC용 전해액의 전기화학적 안정성을 연구하기 위하여 1M TEABF₄/PC를 전해액으

107) Gualous, H., et al. (2012). "Calendar and cycling ageing of activated carbon supercapacitor for automotive application". 『Microelectronics Reliability』, 52(9-10): 2477-2481.

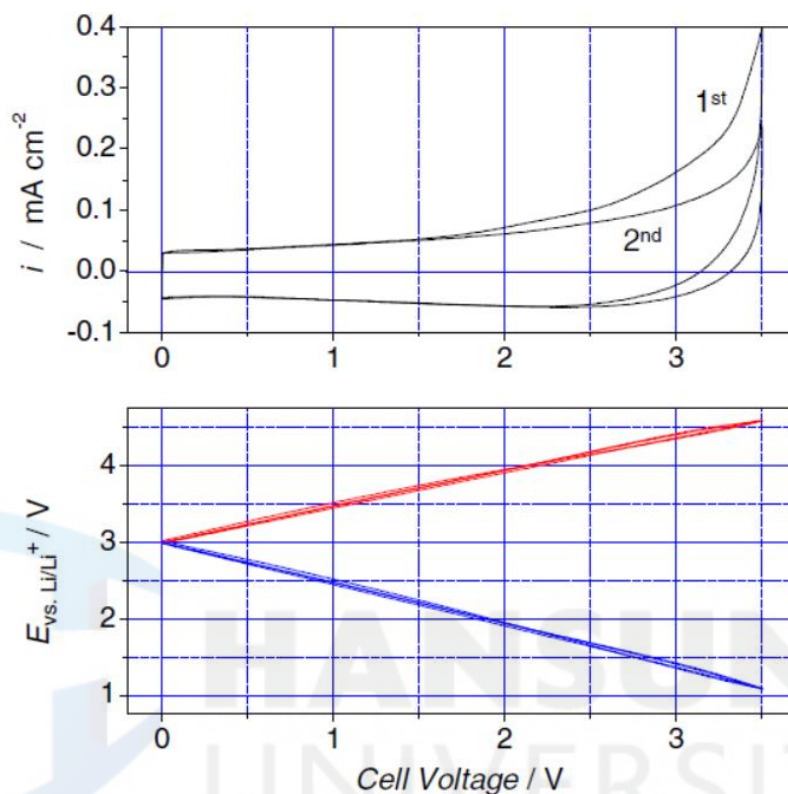
로 하고 활성탄을 사용하여 [그림 2-18]과 같은 실시간 질량 분석법 (mass spectrometry)용 셀을 제작한 후 [그림 2-19]와 같이 0 ~ 3.5 V 범위로 CV를 실시하였고 그 때 생성되어 나오는 가스를 실시간으로 질량 분석계 (mass spectrometer, MS)를 이용하여 분석하였다. 그 결과, 셀 내부에서 방출되어 나오는 주요 가스는 수소 (hydrogen, H_2), 프로펜 (propene, CH_3CHCH_2), 그리고 이산화탄소 (carbon dioxide, CO_2)로 분석되었다.



[그림 2-18] Cyclic voltammetry를 실시하는 동안 생성되는 가스 분석을 위한 셀 구조.

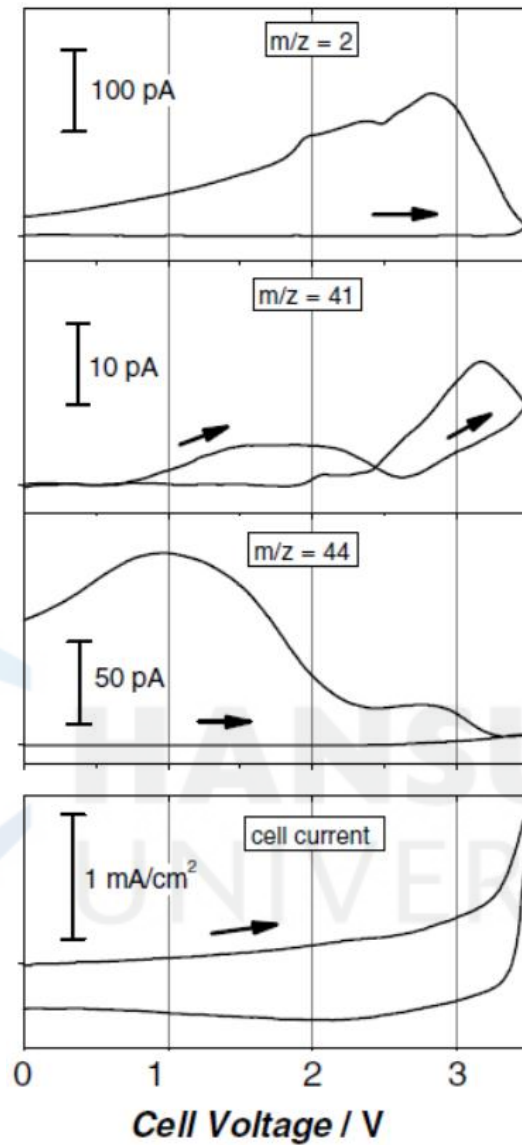
스캔 속도 (scan rate)를 0.5 mV/s로 하였을 때는 [그림 2-20]와 같이 셀 전압이 0.7 V에서 가장 먼저 프로펜 신호 ($m/z = 41$)가 검출되었고 가장 많은 양의 프로펜 신호는 2.6 V 이상의 셀 전압에서 검출되었다. 셀 전압 0.7 V는 리튬 대비 2.6 V, 셀 전압 2.6 V는 리튬 대비 1.5 V의 음극 전극 전압

에 해당한다.



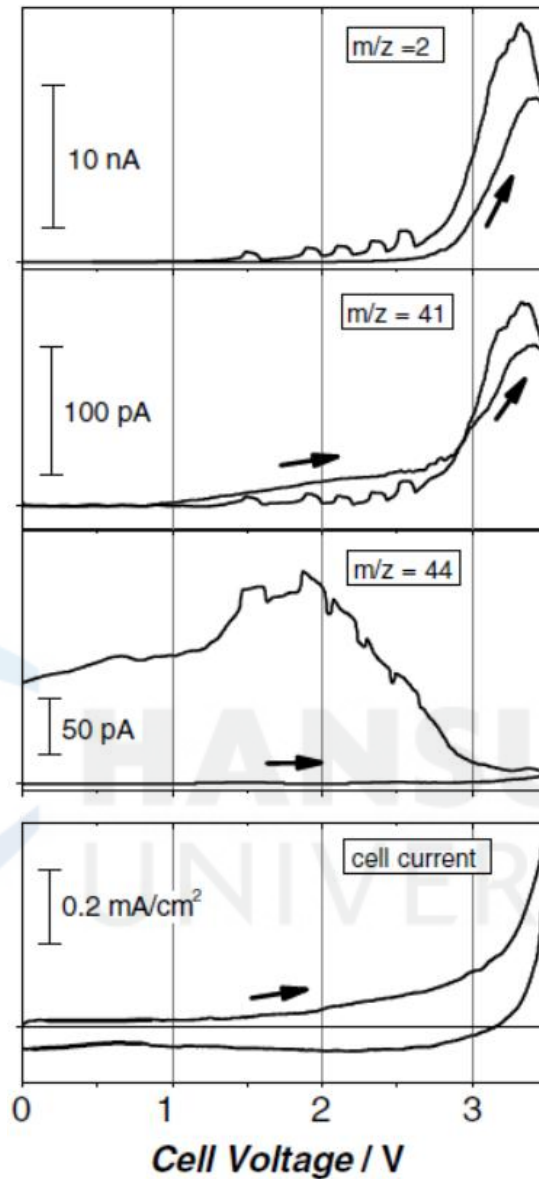
[그림 2-19] 위: 1M TEABF₄/PC을 전해액으로 한 EDLC 셀의 cyclic voltammogram (2 cycles). Scan rate: 0.1 mV/s. 아래: 그에 상응하는 반쪽 셀 (half-cell) 전압.

H₂ 신호 ($m/z = 2$)는 통상적인 EDLC 작동 전압 2.7 V 이상의 셀 전압인 3.4 V에서 초기 검출이 되었고, 이는 리튬 대비 1.1 V이다. 수분의 환원 전압은 음극 전극에서 리튬 대비 2.0 V이다. 전해액에 함유된 수분의 함량은 20ppm 미만이기 때문에 이 정도의 H₂ 발생은 전해액에 함유된 수분으로 볼 수 없으며, 대부분의 H₂는 용매 그리고/또는 H를 포함하고 있는 활성탄의 표면 관능기 그룹 (surface functional group)의 일반적인 환원 물질로 여겨진다.



[그림 2-20] 첫 번째 사이클의 CV (제일 아래)와 동시에 online mass spectroscopy에 의해 검출된 생성 가스 신호. Scan rate: 0.5 mV/s.

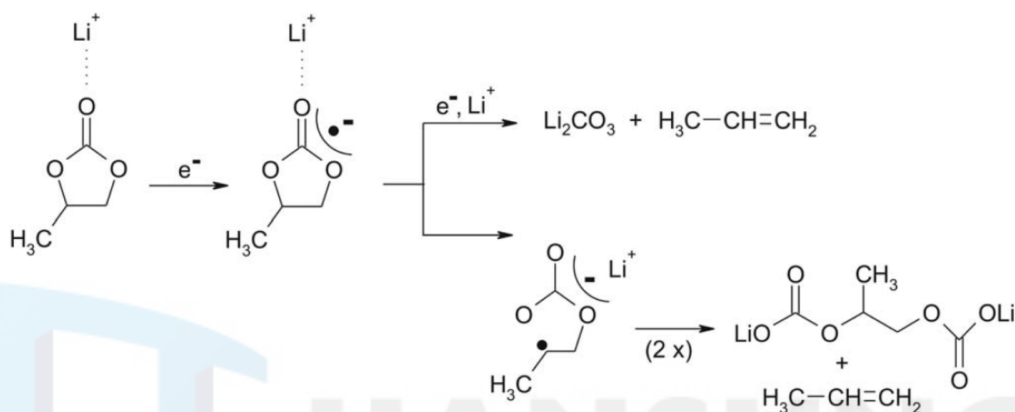
CO₂ 신호 ($m/z = 44$)는 2.7 V의 셀 전압에서 관찰되었다. 이것은 리튬 대비 4.3 V의 양극 전극 전압에 해당하고, PC의 산화 분해 전압으로 보고되어 있는 값과 잘 일치한다.



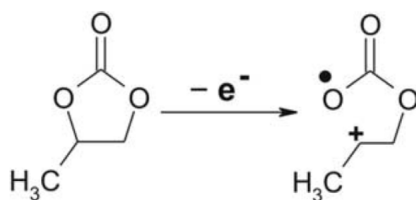
[그림 2-21] 첫 번째 사이클의 CV (제일 아래)와 동시에 online mass spectroscopy에 의해 검출된 생성 가스 신호. Scan rate: 0.1 mV/s.

스캔 속도를 0.1 mV/s로 하였을 때의 결과는 [그림 2-21]과 같다. 기본적으로는 스캔 속도가 0.5 mV/s일 때와 유사한 모습을 보였다. 프로펜의 경우 0.9 V의 셀 전압 (리튬 대비 2.5 V)에서 신호가 시작되어 부드럽게 상승하였

고, 셀 전압 2.7 V (리튬 대비 1.5 V)에서 한 단계 더 신호의 상승이 보였다. H₂ 신호의 상승도 대략 비슷한 전압 (셀 전압 2.7 V)에서 볼 수 있었으며, 프로펜과 매우 유사한 모습을 보였다. CO₂ 신호는 셀 전압 2.9 V에서 상승하였으며, 백 스캔 (back scan)을 하는 동안 최대치를 나타냈다. 이것은 셀 전류 최대치와 MS 신호의 최대치 사이에 지연 (delay)이 있기 때문이다.



[그림 2-22] 제안된 리튬과 그래파이트 (graphite) 표면에서 PC의 환원 메커니즘.

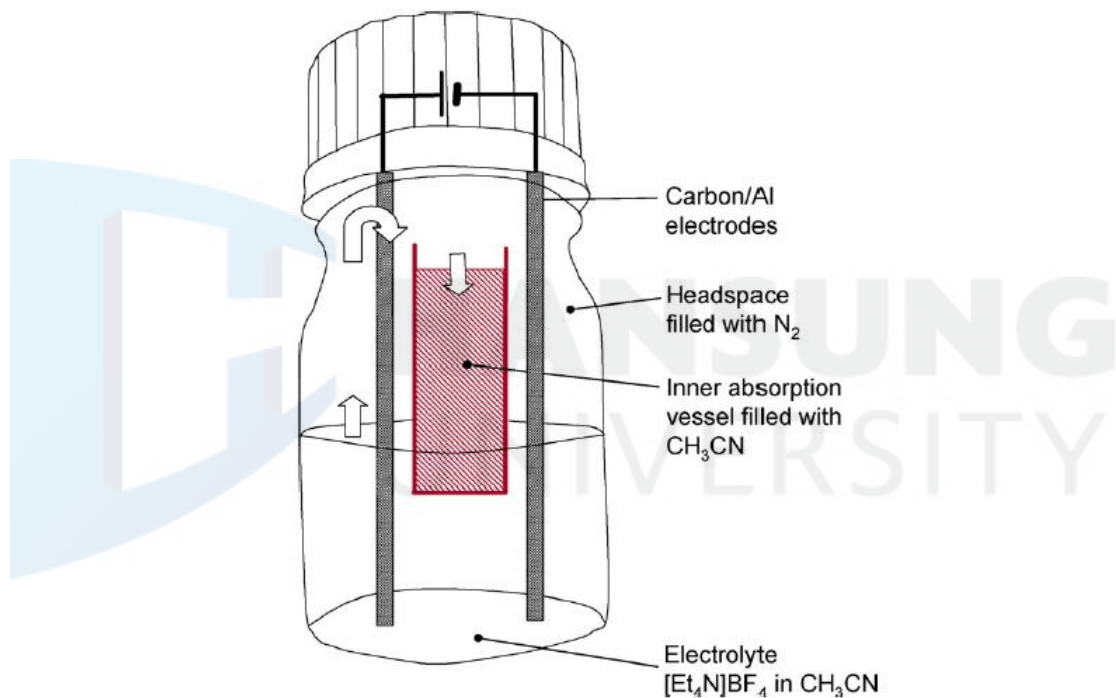


[그림 2-23] PC의 산화에 대한 가능한 중간체.

위와 같은 분석 결과를 종합하여 프로펜은 [그림 2-22]에서와 같이 용매인 PC의 환원 분해 생성물로 제안하였으며, H₂는 위에서 언급했던 것처럼 용매 그리고/또는 H를 포함하고 있는 활성탄의 표면 관능기 그룹의 일반적인 환원 물질로 여겨질 수 있고, 마지막으로 CO₂는 [그림 2-23]을 기반으로 한 PC의 연속된 산화 반응에 의해 형성된 것으로서 이해될 수 있다고 하였

다.¹⁰⁸⁾

Azaïs 연구 그룹은 가스 크로마토그래피 (gas chromatography, GC)를 사용하여 1M TEABF₄/ACN을 전해액으로 하고, 2.5 V의 전압을 인가한 상태에서 전극의 열화 실험을 하는 동안 방출되는 가스를 분석하였다. 검출된 가스의 종류는 메탄 (methane), 에탄 (ethane), 산소 (oxygen, O₂), H₂, 일산화탄소 (carbon monoxide, CO)와 CO₂였으며, 이들 중 CO와 CO₂는 바인더의 분해와 관련되어 생성된 것이 아닐까라고 추정하였다.¹⁰⁹⁾



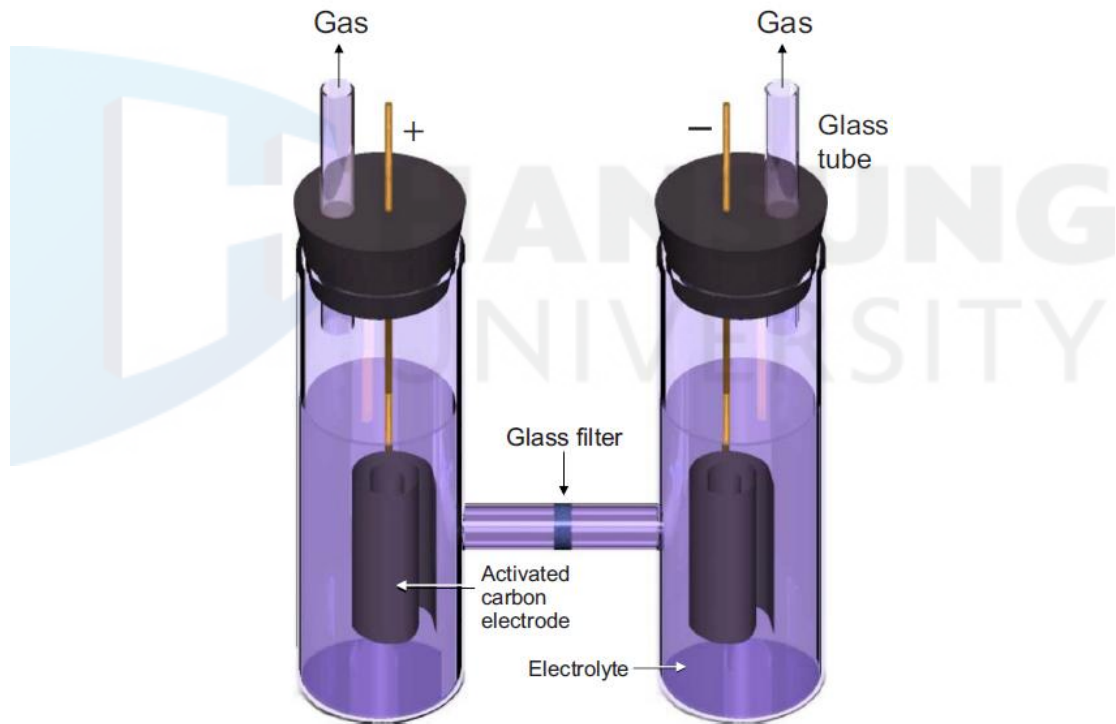
[그림 2-24] 70 °C에서 전극의 열화 실험을 진행한 반응 용기.

Kurzweil 연구 그룹은 EDLC 열화의 원인을 분석하기 위하여 1M TEABF₄/ACN을 전해액으로 하여 [그림 2-24]와 같이 바이알 (vial)안에 전

108) Hahn, M., et al. (2005). "Gas evolution in activated carbon/propylene carbonate based double-layer capacitors". 『Electrochemistry Communications』, 7(9): 925-930.

109) Azaïs, P., et al. (2007). "Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte". 『Journal of power sources』, 171(2): 1046-1053.

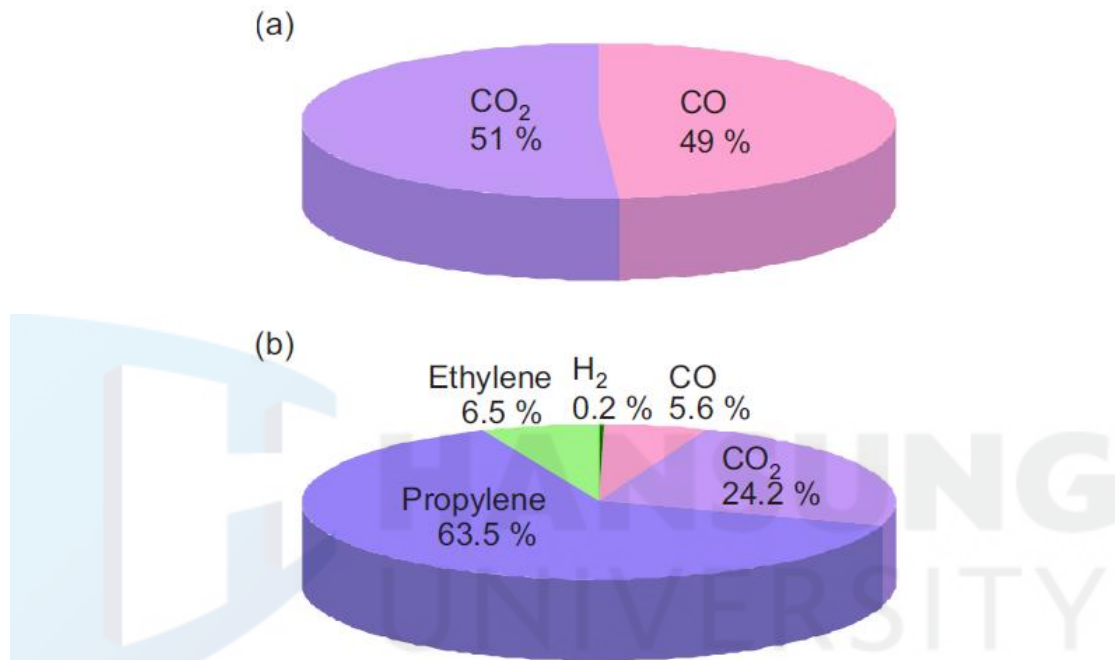
극과 전해액을 반 쯤 채우고 70℃에서 500 시간 동안 무부하 방치를 한 후 공기층을 메우고 있는 가스를 채취하여 그 성분을 가스 크로마토그래프 질량 분석기 (Gas chromatograph–Mass spectrometer, GC–MS)를 이용하여 분석하였다. 그 결과 검출된 가스는 CO₂와 에텐 (ethene, CH₂CH₂), 산소, 그리고 수증기였다. 에텐은 제 4급 암모늄염의 호프만 제거 반응 (Hoffman elimination)에 의한 것이며, CO₂는 전해액과 활성탄과의 반응에 의해 생성된 것으로 제안하였다. 그리고 H₂의 경우는 물의 전기 분해에 의하거나, 또는 활성탄의 플루오르화 (fluorination, Simons process)에 의해 발생할 수 있다고 제안하였다.¹¹⁰⁾



[그림 2-25] 가스 발생 실험에 사용된 H-형 셀의 구조.

110) Kurzweil, P., et al. (2008). "Electrochemical stability of organic electrolytes in supercapacitors: Spectroscopy and gas analysis of decomposition products". 『Journal of Power Sources』, 176(2): 555–567.

Ishimoto 연구 그룹은 1M TEABF₄/PC를 전해액으로 하여 [그림 2-25]와 같은 H-형 셀로 양극과 음극을 각각 분리하여 전극을 사용하였고, 60 °C에서 50 시간 동안 4.0 V의 전압을 인가한 상태에서 각각의 전극에서 발생하는 가스를 포집하여 가스 크로마토그래피로 분석하였다.

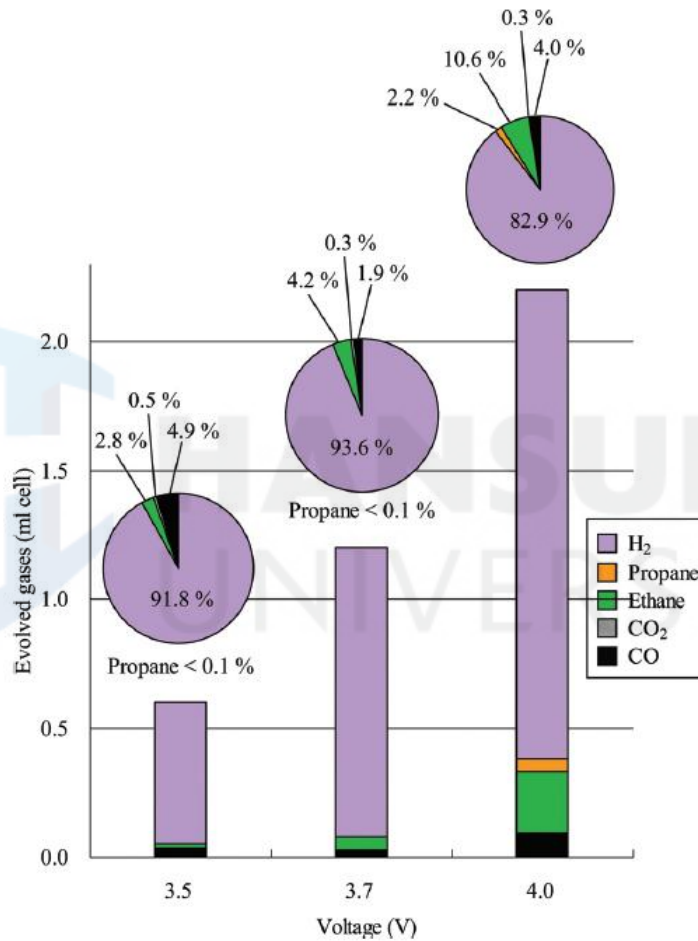


[그림 2-26] 전압이 인가된 H-형 셀에서 검출된 전극 별 가스의 종류와 비율: (a) 양극, 그리고 (b) 음극.

그 결과, 양극에서 생성되는 가스는 CO와 CO₂였고, 음극에서 생성되는 가스는 H₂, 프로펜, 에틸렌, CO, 그리고 CO₂로 분석되었으며, 그들의 발생 비율은 [그림 2-26]과 같았다. 양극에서 발생한 CO와 CO₂는 전해액과 활성탄 표면의 관능기 그룹과의 전기화학적 산화 반응에 의한 것이며, 음극에서 발생한 CO, CO₂와 프로펜은 PC의 전기화학적 환원 반응에 의한 것이고, H₂는 잔류 수분의 전기화학적 환원, 에틸렌은 TEMA⁺의 호프만 제거 반응에 의해 유도된 것으로 제안하였다.¹¹¹⁾

111) Ishimoto, S., et al. (2009). "Degradation responses of activated-carbon-based EDLCs for

Chiba 연구 그룹은 1M spirobipyrrolidinium tetrafluoroborate (SBPBF₄)/ ethyl isopropyl sulfone (EiPS)를 전해액으로 하여 라미네이트 형 (laminate type) EDLC를 제작한 후 50 ℃에서 3.5 ~ 4.0 V의 전압을 50 시간 동안 인가한 후 발생한 가스를 가스 크로마토그래피로 분석하였다.



[그림 2-27] 인가된 전압에 따라 발생한 가스의 종류 및 양.

검출된 가스의 종류 및 양은 [그림 2-27]에 나타냈으며, CO와 CO₂는 전

higher voltage operation and their factors”. 『Journal of the Electrochemical Society』, 156(7): A563-A571.

해액과 활성탄 표면의 관능기 그룹과의 전기화학적 산화 반응에 의해 발생한 것이고, 이때 방출되는 H_2O 는 전해액 음이온인 BF_4^- 와 반응하고, 대량의 HF를 생성시킨다. 양극에서 O_2 발생이 없음이 확인되었기 때문에 H_2O 가 동시에 H와 O_2 를 생성하는 전기분해 반응은 아니며, 따라서 양극이 산성을 나타내는 이유는 전해질 음이온인 BF_4^- 가 가수 분해되어 HF를 생성하기 때문이고, 음극이 염기성을 나타내는 이유는 OH^- 와 H^+ 가 H_2O 로부터 방출되었기 때문으로 생각하였다. 생성된 HF의 일부는 전극위에 SEI를 형성시키는데 사용되고, 일부는 AlF_3 와 H_2 형태로 알루미늄 집전체와 반응하며, 가장 많은 양이 검출된 H_2 는 잔류 수분의 전기화학적 환원 반응으로도 생성되며, 에탄은 EiPS의 분해 반응에서 기인한 것으로 보고하였다.¹¹²⁾

2.4.2 EDLC용 알루미늄 집전체의 열화

EDLC내에서 알루미늄 집전체가 열화되는 원인을 조사하기 위하여 Zhang 연구 그룹은 수명 테스트를 거친 리튬 이온 배터리의 알루미늄 집전체 표면을 SEM으로 조사하였고 [그림 2-28], 그 결과 알루미늄 집전체는 전해질인 $LiPF_6$ 에서 유도된 HF의 국부적인 고농도가 알루미늄을 부식시키며, 이는 양극 전극에 사용된 바인더인 폴리플루오르화 비닐리덴 (poly vinylidene difluoride, PVdF)의 비교적 높은 수분 농도 (~ 890 ppm)에 의한 것으로 설명하였다.¹¹³⁾

Kurzweil 연구 그룹은 1M $TEABF_4/ACN$ 을 전해액으로 하여 바이알 (vial)안에 전극과 전해액을 반 줍 채우고 $70^\circ C$ 에서 500 시간 동안 무 부하 방치를 하여 전극을 충분히 열화시킨 후 그 속의 알루미늄 집전체의 표면을

112) Chiba, K., et al. (2011). "Electrolyte systems for high withstand voltage and durability I. Linear sulfones for electric double-layer capacitors". 『Journal of The Electrochemical Society』, 158(8): A872-A882.

113) Zhang, X., et al. (2005). "Corrosion of aluminum current collectors in lithium-ion batteries with electrolytes containing $LiPF_6$ ". 『Journal of The Electrochemical Society』, 152(11): B448-B454.

비행 시간형 이차 이온 질량 분석기 (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometer, TOF-SIMS)로 분석하였다 [그림 2-29].

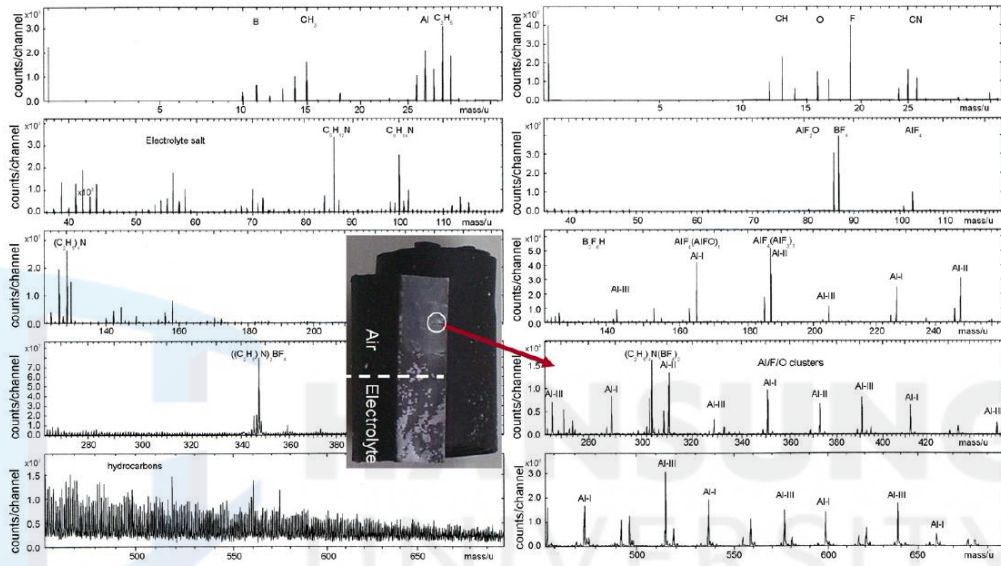
열화된 알루미늄 표면은 예상했던 Al^+ 신호 외에도 AlF_4^- , $\text{AlF}_4[\text{AlOF}]_n^-$, $\text{AlF}_4\text{AlF}_3(\text{AlOF})_n^-$ 및 $\text{AlF}_2\text{O}(\text{AlOF})_n^-$ 와 같은 플루오로알루미네이트 (fluoroaluminate)와 플루오로옥시 알루미네이트 (fluorooxy aluminate) 복합체가 존재하였고, 공기와 접촉 한 전극 부분의 흰색 반점은 $\text{Al}/\text{F}/\text{O}$ 클러스터의 강도가 가장 강하게 나타났으며, 일반적으로 산화알루미늄 표면에서 발견되는 $[\text{Al}_2\text{O}_3]_n\text{OH}^-$ 신호는 검출되지 않았다.



[그림 2-28] 수명 테스트가 끝난 셀 내에서 부식이 진행된 알루미늄 집전체의 표면 SEM 사진.

이 결과는 카본 코팅 아래의 알루미늄 집전체가 전해액으로부터 기인된 불소 (fluoride)에 의해 공격 받았다는 것을 말해주며, 플루오르화 알루미늄 (aluminum fluoride)이 플루오로 붕소 (fluoroborone) 화합물보다 더 안정하다는 것을 말해준다. 따라서 활성탄 아래에 있는 에칭된 알루미늄 집전체의 표면은 산소 공급원으로서 가능한 용해성 Al_2O_3 층으로 구성되어 있을 것으로 생각하였다.¹¹⁴⁾

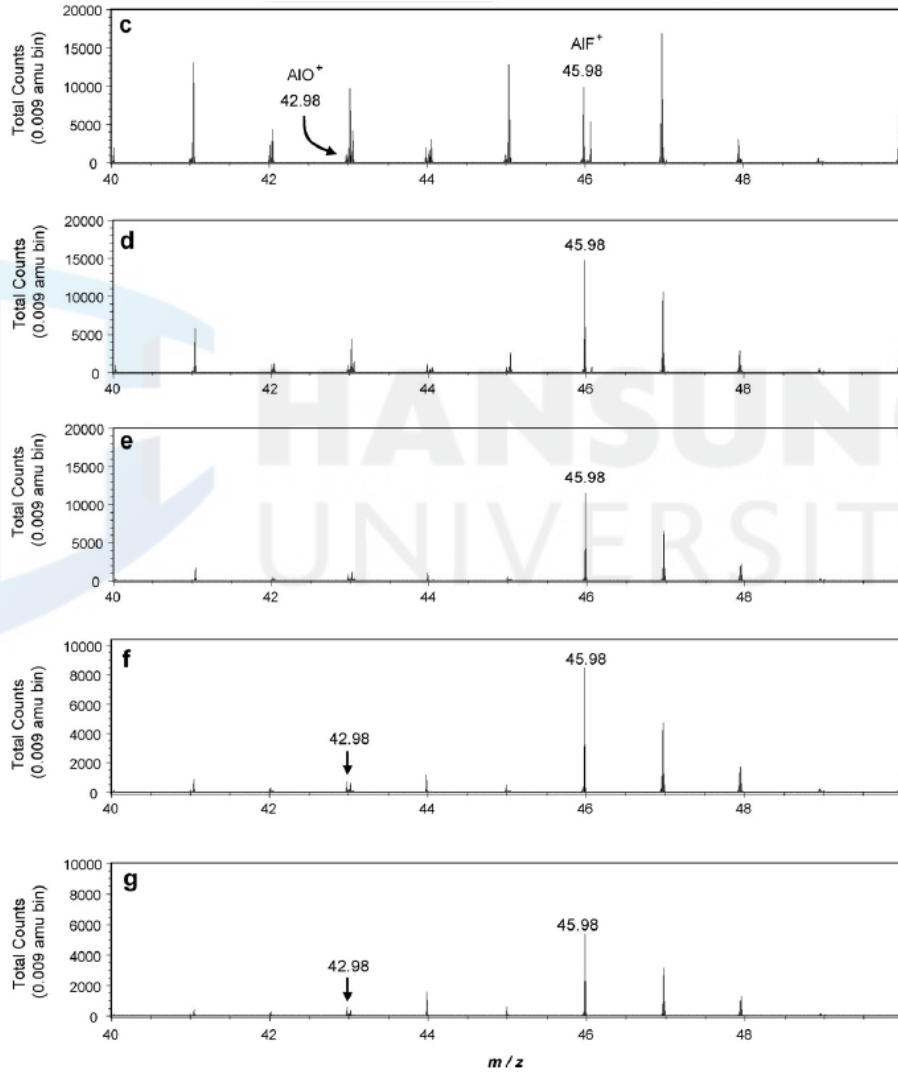
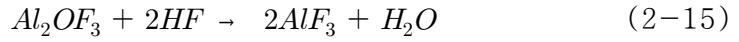
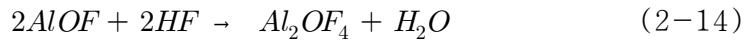
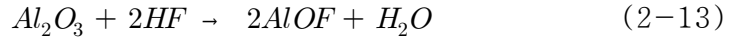
Myung 연구 그룹은 1 M LiPF₆를 염으로 하고 1:1 EC/DMC를 용매로 한 전해액에서 알루미늄 (99.9 %)을 작업 전극으로, Li 메탈을 대 전극 및 참조 전극으로 하여 파우치 (pouch) 셀을 제작한 후 5 V vs. Li/Li⁺ 까지 분극 실험을 40 °C에서 실시하였고, 분극 실험이 끝난 셀을 분해하여 그 안에 있는 알루미늄 집전체의 표면을 TOF-SIMS로 분석하였다 [그림 2-30].



[그림 2-29] 열화된 알루미늄 집전체 표면에 대한 TOF-SIMS 스펙트럼.

TOF-SIMS 결과로부터, 알루미늄 집전체 표면에 형성된 부동태 산화막이 적어도 Al-O 및 Al-F 성분으로 구성되어 있으며, AlF⁺/AlO⁺의 비율이 높을수록 AlF₃의 부동태 산화막이 두꺼운 것으로 파악하였다. 스퍼터링 (sputtering) 시간에 따라 AlF⁺의 강도가 점차 감소하고, AlO⁺는 스퍼터링 시간이 증가함에 따라 약간 높아졌으며, 이 사실은 Al-F 화합물 (아마도 AlF₃) 과 Al-O 화합물 (아마도 Al₂O₃)이 Al 표면에 부동태 피막으로서 존재한다는 것을 암시하는 것이라고 하면서 알루미늄 집전체의 표면이 부동화 되어가는 과정을 아래의 반응식으로 설명하였다.

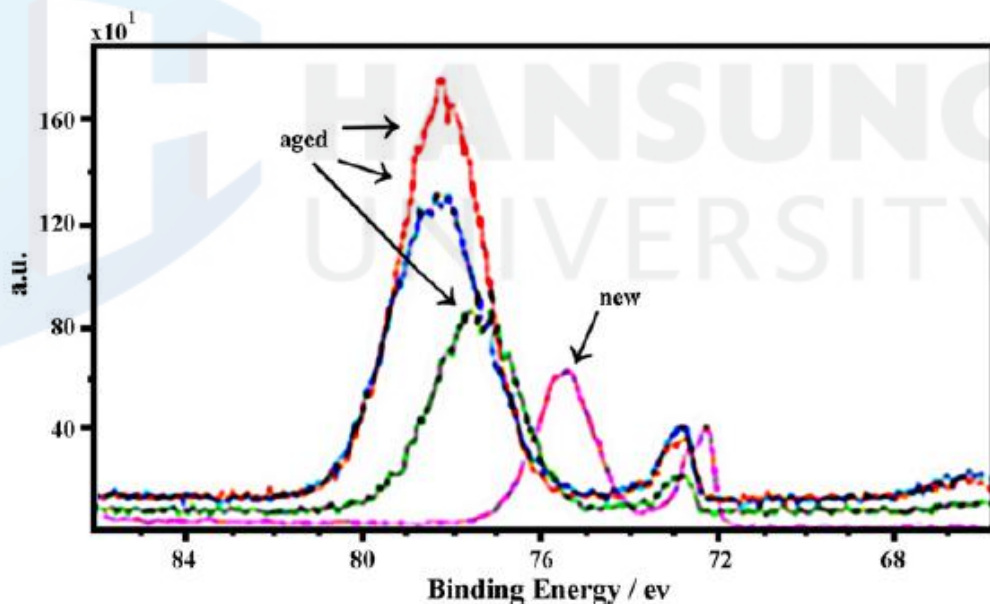
114) Kurzweil, P., et al. (2008). op. cit., p.565.



[그림 2-30] 분극 실험 후 열화된 알루미늄 집전체 표면에 대한 TOF-SIMS 스펙트럼.

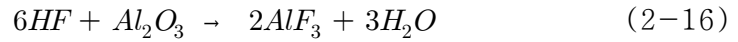
이들 식은 AlF_3 부동태 피막이 다른 연구들에서 XPS에 의해 확인 된 것처럼 Al_2O_3 산화물 층으로부터 유도된 것을 의미하는 것이라고 하였다.¹¹⁵⁾

Bittner 연구 그룹은 1M TEABF₄/ACN을 전해액으로 한 EDLC를 제작한 후 다양한 전압과 온도 조건 아래에서 수명 시험 (cycle life test)을 실시하였고, 그 후 셀을 분해하여 알루미늄 집전체의 표면을 XPS로 분석하였다 [그림 2-31]. 수명 시험 전 알루미늄 집전체의 표면에 대한 Al2p 피크가 72.5 eV (알루미늄 메탈)와 75.5 eV (알루미늄 옥사이드, aluminum oxide) 에서 확인 되는데 비하여 수명 시험 후 알루미늄 집전체의 표면에 대한 Al2p 피크는 72.8 eV (알루미늄 메탈)와 78.2 eV에서 확인되었다. 높은 결합 에너지로 옮겨간 피크의 위치는 AlF_3 또는 플루오르화 알루미늄 (fluorinated aluminum) 이며, 식 (2-16)에 따른 부동태 층의 부분적인 파괴로 이것을 설명하였다.



[그림 2-31] 열화되기 전과 후 알루미늄 집전체의 XPS Al2p에 대한 스펙트럼.

115) Myung, S. T., et al. (2009). "Electrochemical behavior of current collectors for lithium batteries in non-aqueous alkyl carbonate solution and surface analysis by ToF-SIMS". 『Electrochimica Acta』, 55(1): 288-297.



이러한 알루미늄 집전체 표면에서 형성된 Al-F 결합은 카본 전극의 부분적 박리 (delamination)의 원인이 될 수 있으며, 그에 따라 등가 직렬 저항 (equivalent series resistance, ESR)이 증가할 수 있다고 하였다.¹¹⁶⁾



116) Bittner, A. M., et al. (2012). "Ageing of electrochemical double layer capacitors".
『Journal of Power Sources』, 203: 262-273.

III. 전극의 전처리 방법이 알루미늄 집전체에 미치는 영향

EDLC용 전해액과 알루미늄 집전체 간의 전기화학적 반응 연구를 위해서는 EDLC 셀 내부의 전극에 코팅되어 있는 전극 활물질만을 제거한 후의 알루미늄 집전체를 얻는 과정이 필요하다. 전극 활물질은 활성탄, 도전제, 분산제, 증점제, 바인더 등으로 구성되어 있으며, 이 중 바인더는 전극 활물질들 간의 접착뿐만 아니라 전극 활물질들과 알루미늄 집전체간의 접착을 위한 매우 강력한 접착제로서의 역할을 한다. 그렇기 때문에 어떠한 물리적 그리고 화학적 변화를 주지 않으면서도 알루미늄 집전체에 코팅되어 있는 전극 활물질을 제거할 수 있는 방법이 필요하다. 현재 EDLC 제조업체들이 사용하는 활물질 제거 방법으로는 크게 물리적 연마 처리 방법, 초음파 처리 방법, 열처리 방법 등이 사용되고 있다. 그러나 이러한 방법들이 알루미늄 집전체에 어떠한 영향을 미치는지에 관한 연구는 거의 이루어지지 않은 채 사용되고 있다. 따라서 전극 활물질을 제거하기 위하여 사용되는 전처리 방법들이 알루미늄 집전체에 미치는 영향을 분석한 후, 알루미늄 집전체가 물리적 그리고 화학적으로 영향을 받지 않고 그 위에 코팅되어 있는 전극 활물질만을 효과적으로 제거할 수 있는 가장 적합한 방법을 알아보하고자 한다.

3.1 실험 방법

활성탄으로 코팅되기 전의 알루미늄 집전체 (CS 200, 이하 고순도 에칭 박)와 알루미늄 집전체 위에 활성탄으로 코팅 후 프레스 공정까지 마친 EDLC용 전극 (이하 조립 전 전극)은 한국 JCC로부터 제공 받았으며, 수명 테스트 실시 전과 후의 EDLC 셀 (3.1 V, 360F)은 삼화전기로부터 제공 받았다. 1M TEABF₄을 포함한 ACN 용액을 엔캠 (Enchem)으로부터 구매하여 전해액으로 사용하였으며, 에탄올 (99.5 % Ethyl alcohol)은 Daejung으로부터

터 구매하여 사용하였다. 알루미늄의 표면 관찰은 SEM (S-3000N, Hitachi)을 통해 분석하였으며, 또한 표면의 화학적 성분 분석은 Energy dispersive spectrometer (EDS) (S-3000N, Hitachi) 및 XPS (PHI Quantera-II, Ulvac-PHI)를 통해 수행하였다.

전극의 활물질을 제거하기 위하여 세 가지 다른 방법을 사용하였다. 물리적 연마는 그라인더 (grinder)를 사용하여 수행하였고, 초음파 처리는 초음파 세척기 (Power sonic 420, Adpore)를 이용하였으며, 열처리 는 전기로 (C-FMD, Chang shin science)를 사용하여 전극 활물질의 제거를 실시하였다.

3.1.1 물리적 연마처리 방법

물리적인 표면 손상이 없는 기준용 알루미늄 집전체의 표면을 확인하기 위하여 고순도 에칭박의 표면을 SEM으로 관찰하였고, 그라인더를 이용하여 조립 전 전극을 물리적으로 연마를 실시하여 전극 활물질을 제거한 알루미늄 집전체의 표면을 SEM으로 관찰하여 비교 분석하였다.

3.1.2 초음파 처리 방법

초음파 처리 방법이 전극 활물질 제거에 효과적인지를 알아보기 위하여 수명 테스트를 완료한 EDLC 셀 내부에서 5×3 (cm)의 크기로 채취한 전극 (이하 테스트 후 전극)을 에탄올이 담긴 비이커에 넣은 후 초음파 세척기에서 1분 단위로 처리시간을 늘려가면서 17분간 표면 상태의 변화를 관찰하였다. 초음파 처리가 테스트 후 전극 내 알루미늄 표면에 주는 영향을 평가하기 위하여, 테스트 후 전극을 에탄올로 세척 후 전기로에서 300°C , 10분 동안 열처리를 실시한 다음 전극 활물질을 제거한 알루미늄 집전체를 얻었고, 그 후 이것을 에탄올이 담긴 비이커에 넣어 초음파 세척기에서 0초부터 60초 까지 15초 간격으로 처리시간을 늘려가면서 동일 위치의 표면 상태 변화를 관찰하였다.

3.1.3 열처리 방법

먼저, 고온 환경인 열처리가 알루미늄에 어떠한 영향을 미치는지, 그리고 전극에 남아있는 전해액에 의해 알루미늄이 열처리 과정에서 어떠한 영향을 받는지를 조사하기 위하여 고순도 에칭박을 전기로에서 300 °C, 10분 동안 전기로에서 열처리를 실시한 것과 전해액이 담긴 비이커에 10초간 침적시켜 전해액을 포함하게 만든 후 동일한 조건으로 열처리를 실시한 고순도 에칭박의 표면을 SEM으로 관찰하였다.

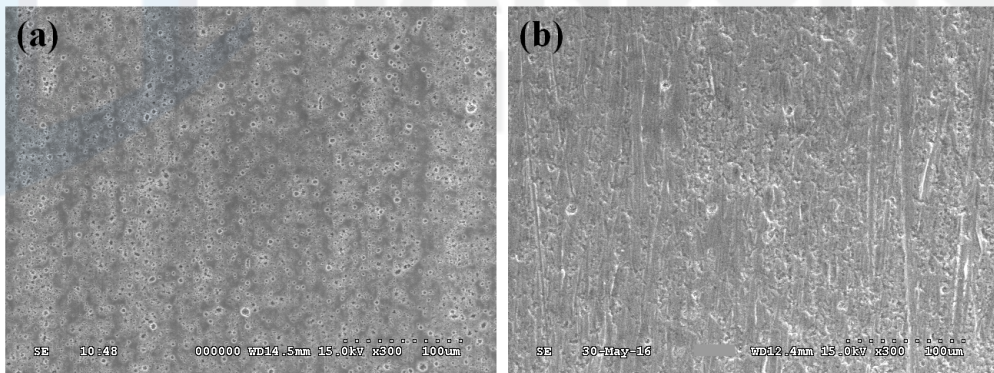
두 번째로, 셀을 분해한 후 전극에 남아있는 전해액을 제거하기 위해 사용되는 세척액에 따라 열처리 과정에서 알루미늄이 어떠한 영향을 받는지를 조사하기 위하여, 세척액으로 사용되는 에탄올과 증류수가 각각 담겨져 있는 비이커에 비교 기준으로서의 고순도 에칭박과 조립을 마치고 수명 테스트를 실시하기 전 EDLC 셀에서 채취한 전극 (이하 테스트 전 전극)을 침적시킨 상태에서 왕복 5회 흔들어 주어 세척을 실시하고 전기로에서 300 °C, 10분간 열처리를 실시한다. 그런 후 테스트 전 전극은 표면의 전극 활물질을 제거한 후 둘의 표면을 비교 관찰하였다.

3.2 실험 결과

3.2.1 SEM 분석

3.2.1.1 물리적 연마 처리

[그림 3-1]은 물리적인 표면 손상이 없는 기준용 알루미늄 집전체의 표면 SEM 사진과 조립 전 전극을 물리적 연마 처리 후의 표면 SEM 사진이다. [그림 3-1] (b)에서와 같이 물리적 연마 처리 방법으로 전극 활물질을 제거한 경우의 알루미늄 집전체 표면이 심하게 손상을 입은 것으로 관찰되었고, 따라서 셀의 충방전에 따라 알루미늄 집전체의 전기화학적 산화에 의한 표면 변화를 분석하기 위한 전극 활물질 제거 방법으로는 적합하지 않은 것으로 나타났다.



[그림 3-1] 알루미늄 집전체의 표면 SEM 사진 ($\times 300$): (a) 고순도 예칭박, (b) 물리적 연마 처리 후.

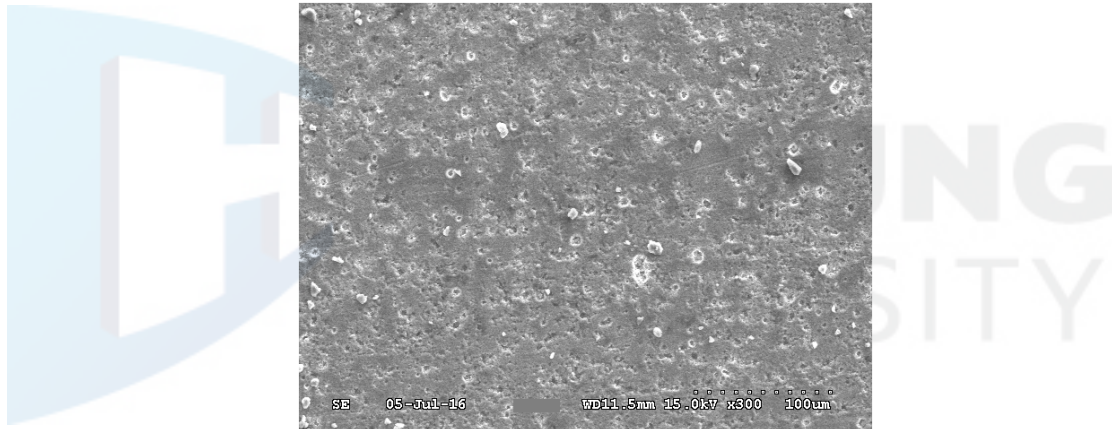
3.2.2.2 초음파 처리

테스트 후 전극을 에탄올이 담긴 비이커에 넣은 후 초음파 세척기에서 1

분 단위로 처리시간을 늘려가면서 17분간 표면 상태의 변화를 관찰하였으나 전극 활물질의 제거가 잘되지 않은 것이 [그림 3-2]에서 관찰되었다.

[그림 3-3]은 테스트 후 전극의 전극 활물질을 제거한 알루미늄 집전체를 에탄올이 담긴 비이커에 넣어 15초씩 시간을 늘려가면서 75초까지 초음파 처리를 하며, 동일한 위치의 표면 변화를 관찰한 SEM 사진이다.

75초까지도 다소 미미한 정도의 피트 확장이 보이기는 하지만, 알루미늄 집전체 표면의 변화의 차이는 거의 없는 것으로 확인되었다. 다만, 처리 시간이 75초에 이르렀을 때, 표면 변화 관측 이외의 지점에서 찢어짐 현상이 발생하였다. 따라서 60초를 초과하는 초음파 처리는 알루미늄 집전체에 찢어짐과 같은 물리적 손상을 일으킬 수 있는 것으로 확인되었다.

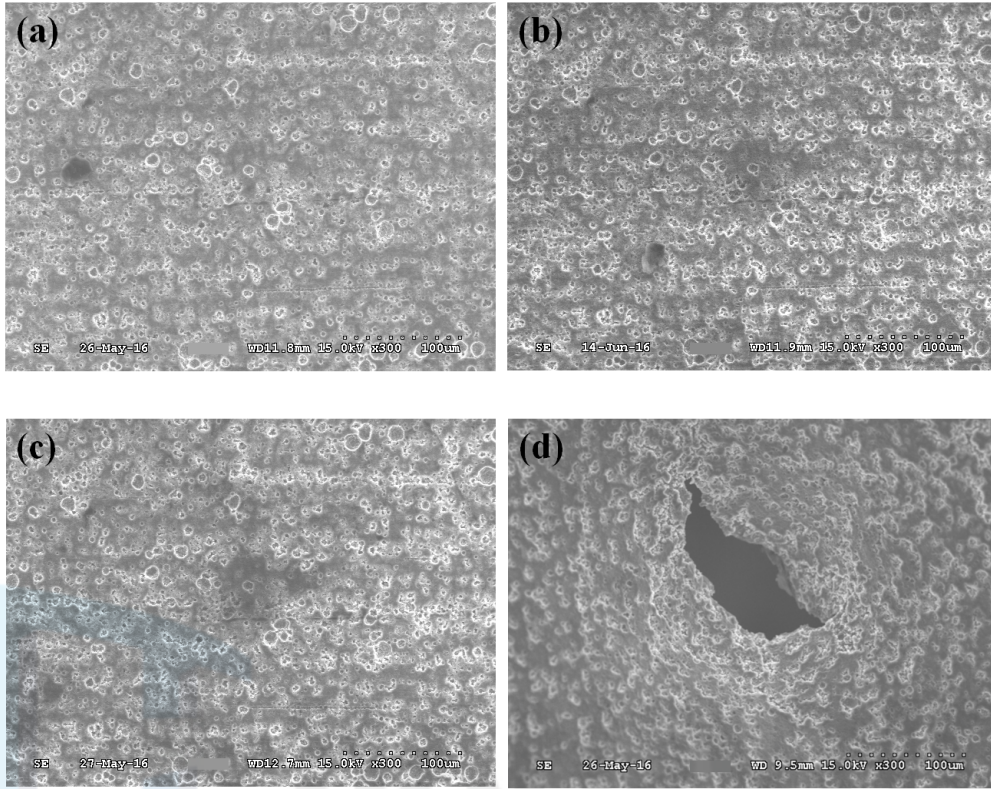


[그림 3-2] 테스트 후 전극의 초음파 처리 실시 후 표면 SEM 사진 (×300).

3.2.1.3 열처리

[그림 3-4]는 고순도 에칭박 그리고 고순도 에칭박에 전해액을 포함하게 만든 후 동일한 조건으로 열처리를 실시한 표면 SEM 사진이다.

열처리만 실시한 고순도 에칭박의 표면인 [그림 3-4]의 (a)에서는 어떠한 변화도 관찰되지 않았지만, [그림 3-4]의 (b)와 같이 전해액이 있는 상태에서 열처리를 실시한 고순도 에칭박의 표면에서는 심한 부식 현상이 관찰되었다.

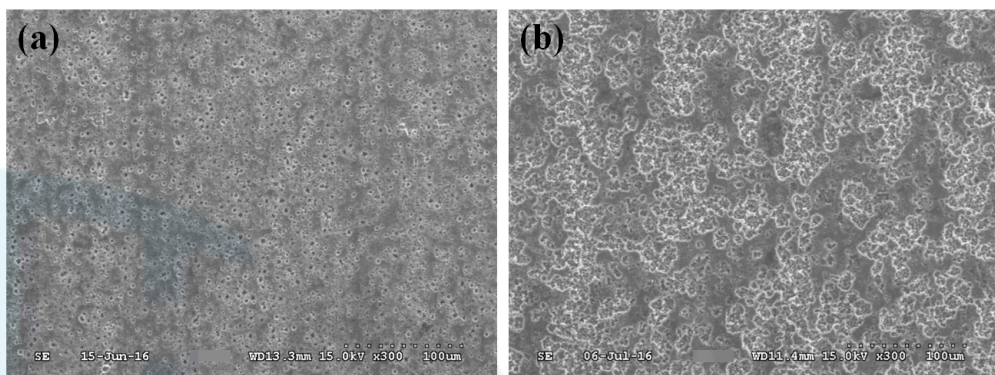


[그림 3-3] 테스트 후 전극에서 전극 활물질을 제거하여 얻은 알루미늄 집전체의 초음파 처리 시간을 다르게 한 SEM 사진 ($\times 300$): (a) 0초 (b) 30초, (c) 60초, 그리고 (d) 75초.

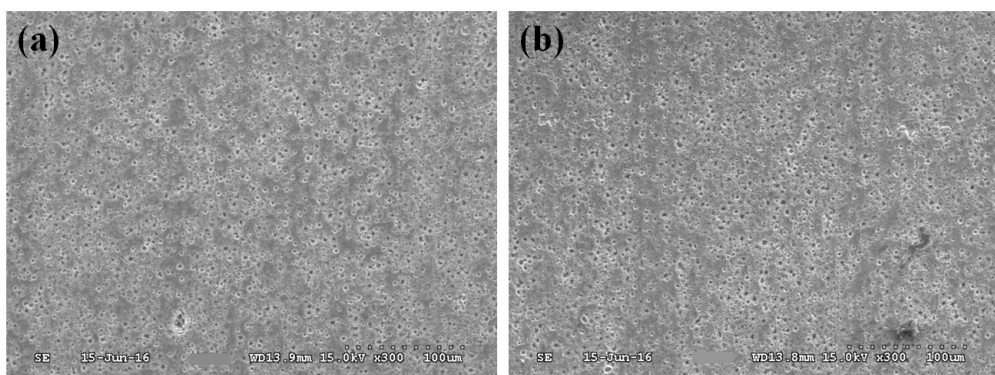
따라서 EDLC 셀의 분해를 통해 얻게 되는 전극은 전해액이 포함된 상태이므로, 전극에 포함되어 있는 전해액을 충분히 세척하지 않은 채로 열처리를 할 경우에는 알루미늄 집전체에 심각한 부식을 가져올 수 있다는 것을 알 수가 있다.

두 번째로, [그림 3-5]는 고순도 에칭박과 테스트 전 전극을 증류수와 에탄올로 각각 세척한 후 열처리를 실시한 표면의 변화를 관찰한 SEM 사진이다. [그림 3-5]의 (a) 그리고 (b)와 같이 에탄올과 증류수로 세척한 고순도 에칭박에서는 모두 열처리 후에도 어떠한 변화도 관찰되지 않았다. 그러나 테스트 전 전극의 경우 에탄올로 세척한 [그림 3-6]의 (a)는 고순도 에칭박에

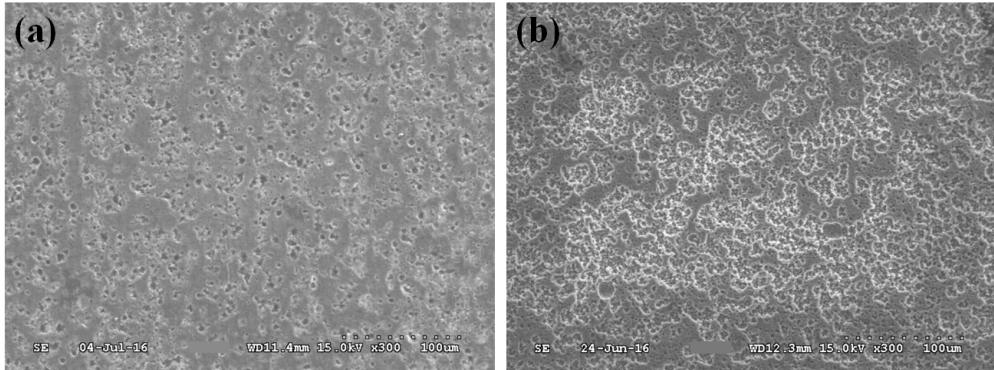
전극 활물질을 코팅한 후 프레스를 실시했을 때의 전형적인 표면의 상태를 보여주고 있을 뿐 어떠한 변화도 볼 수 없었지만, [그림 3-4] (b)에서와 같이 증류수로 세척을 실시한 테스트 전 전극에서는 심한 부식 현상을 발견할 수 있었다. 이것은 에탄올과 증류수 그 어떤 것을 사용하더라도 전극을 충분히 세척한 경우에는 알루미늄 집전체에 영향을 주지 않지만, 전극에 포함되어 있는 전해액이 충분히 제거되지 않은 상태에서는 수분이 첨가될 경우 알루미늄 집전체에 심각한 부식을 일으킨다는 것을 나타낸다.



[그림 3-4] 300 °C, 10분 동안 열처리 후의 알루미늄 표면 SEM 사진 (×300): (a) 고순도 에칭박, (b) 고순도 에칭박 + 전해액.

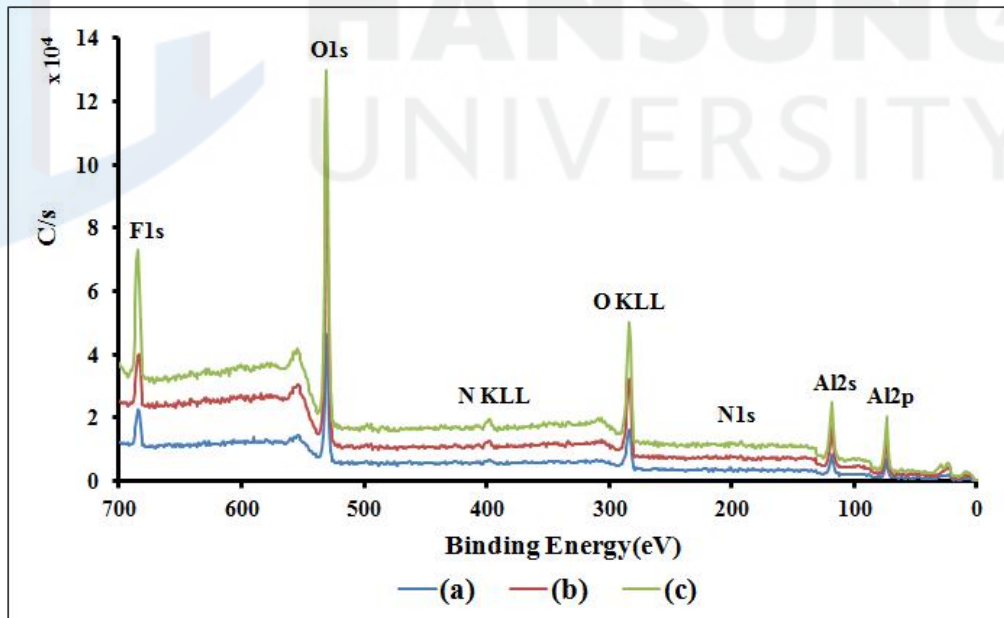


[그림 3-5] 고순도 에칭박을 에탄올과 증류수로 각각 다르게 세척하고 300 °C, 10분 동안 열처리한 후의 알루미늄 표면 SEM 사진 (×300): (a) 에탄올 세척, (b) 증류수 세척.



[그림 3-6] 테스트 전 전극을 에탄올과 증류수로 각각 다르게 세척하고 300 °C, 10분 동안 열처리한 후 전극 활물질을 제거한 알루미늄 표면 SEM 사진 (×300): (a) 에탄올 세척, (b) 증류수 세척.

3.2.2 알루미늄 표면의 XPS와 EDS 분석



[그림 3-7] 세 가지 각기 다른 방법의 처리 통해 전극 물질을 제거한 후의 알루미늄 표면 XPS 스펙트럼: (a) 물리적 연마, (b) 초음파 처리, 그리고 (c) 열처리.

[그림 3-7]은 수명 테스트 후의 전극을 물리적 연마, 초음파 처리, 열처리 각각 세 가지 방법으로 전극 활물질을 제거한 각각의 알루미늄 집전체의 XPS 분석 결과이다. XPS 분석 결과, 세 가지 방법으로 전극 활물질을 제거한 각각의 알루미늄 집전체의 표면에서 검출된 화학 성분은 모두 같은 것으로 분석되었다. 세 가지의 전극 활물질 처리 방법 모두, 전해액과의 열화에 의해 변화된 알루미늄 집전체 표면에 추가적인 화학적 조성의 변화를 주지는 않는다고 할 수 있다. 그러나 물리적 연마로 전극 활물질을 제거한 알루미늄 집전체의 XPS 결과 그래프에서는 F, O 그리고 N의 검출량이 다른 두 가지 방법에 비해 뚜렷하게 적은 것으로 나타났다. 따라서 물리적 연마 방법은 전해액과의 열화에 의해 변화된 알루미늄 집전체 표면의 화학 성분의 양을 감소시키는 영향을 주는 것으로 나타났다 [표 3-1].

[표 3-1] [그림 3-1]에 대한 XPS 스펙트럼의 강도 (Intensity): (a) 물리적 연마, (b) 초음파 처리, 그리고 (c) 열처리 (단위 : C/s).

성분	(a)	(b)	(c)
O1s	12,457.65	21,946.44	20,448.61
N1s	430.31	532.31	545.73
F1s	2,749.12	6,877.11	15,114.19
C1s	6,428.82	7,533.52	7,079.83
Al2p	3,621.46	3,098.11	3,248.60

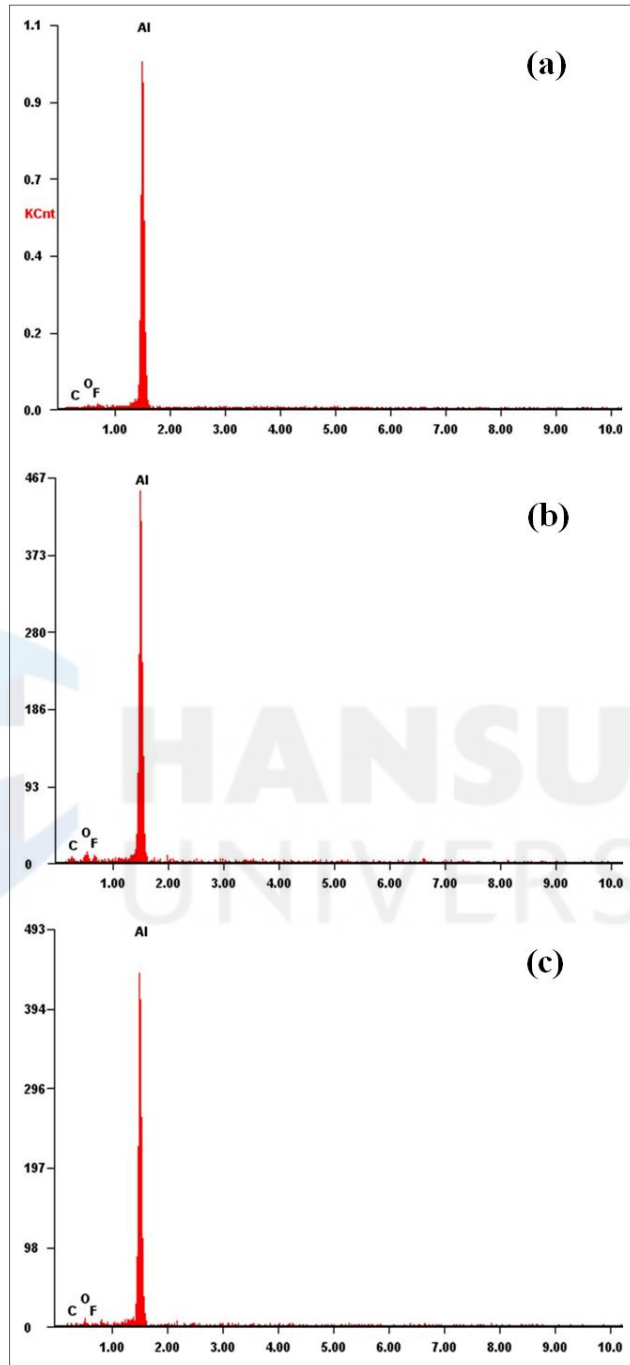
[그림 3-8]과 [표 3-2]는 세 가지 처리 방법에 의해 얻어진 알루미늄 집전체 각각에 대한 EDS 분석 결과를 보여준다. 물리적 연마, 초음파 처리, 열처리 방법에 의해 전극 활물질을 제거한 알루미늄 집전체의 표면에 남아있는

C 성분의 비율은 각각 4.00 wt. %, 13.59 wt. %, 0.00 wt. %였다. 초음파 처리 방법에 의해 전극 활물질을 제거한 알루미늄 집전체 표면에는 전극 물질을 나타내는 C 성분이 여전히 많이 남아 있는 반면에, 열처리 및 물리적 연마에 의해 전극 활물질이 제거된 알루미늄 표면에는 C 성분이 거의 남아 있지 않은 것으로 분석되었다.

결과적으로, 열처리 또는 물리적 연마 방법에 의한 전극 활물질의 제거는 충분히 이루어졌으나, 물리적 연마 방법은 표면의 화학 성분의 양을 감소시키기 때문에 적합하지 않은 것으로 나타났으며, 초음파 처리 방법은 단독으로 전극 활물질을 제거하기에는 적합하지 않은 것으로 나타나 SEM 분석 결과와 잘 부합하는 것으로 확인되었다.

[표 3-2] [그림 3-2]에 대한 화학 성분 비: (a) 물리적 연마, (b) 초음파 처리, 그리고 (c) 열처리 (단위 : wt. %).

화학 성분	(a)	(b)	(c)
C K	4.00	13.59	0.00
O K	3.14	8.98	4.63
F K	1.94	2.68	0.76
Al K	90.93	74.75	94.62



[그림 3-8] 세 가지 각기 다른 방법의 처리 통해 전극 물질을 제거한 후 알루미늄 표면의 EDS 스펙트럼: (a) 물리적 연마, (b) 초음파 처리, 그리고 (c) 열처리.

3.3 요약 및 고찰

전극 활물질 제거 방법들이 알루미늄 집전체에 미치는 영향을 분석한 결과, 물리적 연마 방법은 알루미늄 집전체의 화학 조성에 영향을 주지는 않지만 표면을 손상시켜 알루미늄 집전체의 열화를 연구하기 위한 전극활물질 제거 방법으로는 적합하지 않으며, 초음파 처리 방법은 전극 활물질을 효과적으로 제거하지 못하였다. 초음파 처리 방법은 60초 이내에서 전극 활물질 제거 후 표면의 불순물들을 제거하는 보조적 수단 정도로만 사용하는 것이 적합한 것으로 나타났다. 수분을 포함 시키지 않는 열처리 방법은 알루미늄 집전체의 화학 조성 및 표면 변화에 거의 영향을 주지 않았다. 그러나 EDLC 셀 내부에서 전해액이 함침되어 있는 상태의 전극을 열처리할 경우에는 전극에 잔류하고 있는 전해액이 충분히 세척되지 않은 상태에서는 수분이 유입되거나 또는 수분의 유입이 없더라도 그대로 열처리를 실시하게 되면, 전극 내 알루미늄 집전체의 심각한 부식을 유발하는 것으로 확인이 되었다.

결론적으로, 에탄올을 이용하여 전극을 충분히 세척하여 전해액이 남지 않도록 한 후 300℃, 10분간 열처리를 실시하여 전극 활물질을 제거한다. 그리고 마지막으로 60초 이내의 초음파 처리를 하여 피트 속에 미세하게 잔류해 있는 카본 입자들을 제거하는 것이 가장 바람직한 전극 활물질 제거 방법으로 제안될 수 있다.

알루미늄 집전체에 영향을 주지 않는 전처리 방법을 사용하여 EDLC 셀 내에서 구해진 전극 위에 코팅되어 있는 전극 활물질을 제거함으로써, 셀의 열화 현상에 영향을 미치는 알루미늄 집전체의 부식 현상에 대하여 보다 정확한 분석이 가능해질 수 있을 것이다.

IV. EDLC용 전해액내 알루미늄 집전체의 전기화학적 특성

EDLC는 LIB와 같은 기존 배터리와 비교할 때, 낮은 에너지 밀도와 높은 가격이라는 단점을 가지고 있기 때문에, 그동안 이러한 단점들을 극복하기 위하여 많은 연구들이 진행되어왔다. 최근에는 EDLC의 에너지 밀도를 향상시키기 위한 하나의 방법으로 전해액을 변경하여 셀의 작동 전압을 높이려는 시도들이 있다. 그러나 전해액으로서 사용되는 용매 및 염에 따라 알루미늄 집전체의 전기화학적 안정성이 달라진다는 연구는 LIB 분야에서 주로 집중적으로 다루어져 왔고, 따라서 연구에 사용된 전해액들도 제 4급 암모늄염을 포함하고 있는 EDLC용 전해액이 아닌 주로 LIB용 전해액이었다는 연구의 한계가 있었을 뿐만 아니라 연구에 사용된 알루미늄 순도 측면에서도 LIB 집전체로는 전혀 사용되지 않는 99.85 % ~ 99.999 % 사이의 순도를 갖는 고순도 알루미늄들이 거의 대부분 사용되었으며, 심지어는 EDLC용 집전체로도 사용되지 않는 99.997 % ~ 99.999 %의 초고순도 알루미늄을 연구에 사용하였다는 한계가 있었다.

알루미늄의 순도는 매우 다양하며, 일반적으로 순도가 높을수록 가격은 더 비싸다. 에너지 저장 장치용 집전체로서 사용되는 알루미늄 중에는 99.9 % 순도의 제품이 50 μ m 이하의 두께를 갖는 알루미늄 중에서도 가장 순도가 높기 때문에 가격이 가장 높다. 따라서 고순도 알루미늄 대신 저순도 알루미늄을 집전체로 사용하는 것은 EDLC의 원가를 절감하는 방법 중 하나가 될 수 있다. LIB용 전해액 속에서 알루미늄의 순도가 감소할수록 알루미늄의 전기화학적 안정성이 감소하며, 또한 동일한 알루미늄 순도를 갖는 알루미늄이라도 사용된 전해액에 따라서 전기화학적 안정성에서 차이가 있다는 LIB 분야의 보고가 있었다. 그러나 LIB의 수명은 짧기 때문에, LIB내 알루미늄 집전체의 낮은 전기화학적 안정성은 수명이 대단히 긴 EDLC에서 만큼은 중요하지 않다. 매우 긴 수명이 요구되는 EDLC내 집전체로서의 전기화학적 안정성이 낮은 알루미늄 집전체는 전해액과의 부식 반응으로 인하여 셀의 신뢰성과 안정

성에 부정적인 영향을 미칠 수 있고, 99.9 % 순도의 알루미늄 대신 다른 순도의 알루미늄을 EDLC용 집전체로서의 사용을 고려하기 위해서는 EDLC용 전해액 내에서 그들의 양극 산화 거동에 관한 연구가 반드시 필요하다고 할 수 있다. 그에 따라, EDLC용 전해액으로 주로 사용되는 1M TEABF₄/ACN 내에서 특성 (순도, 용량, 내전압)이 각각 다른 알루미늄들에 대한 양극 산화 거동에 관한 연구를 실시하였다.

4.1 실험 방법

4.1.1 실험 재료

두께는 22 μm 이고, 알루미늄 순도가 각각 99.9 %, 99.4 %, 98.0 %인 에칭된 알루미늄 호일 (etched aluminum foil, 이하 에칭박)과 99.9 %와 99.4 %의 순도를 갖는 알루미늄 원박 (aluminum plain foil, 이하 원박)을 Korea JCC로부터 제공받았다. 99.9 %의 순도를 갖는 에칭박은 상용되는 EDLC용 집전체이며 (이하 99.9 % Al foil), 순도 99.4 %와 98.0 %인 에칭박은 상용 알루미늄 전해 커패시터의 음극용 에칭박이다 (이하 각각 99.4 % Al foil, 98.0 % Al foil). [표 4-1]은 이들의 화학성분 규격이며, 순도가 동일한 원박과 에칭박은 화학 성분 규격도 동일하다.

1M TEABF₄가 포함되어 있는 수분 농도가 10 ppm 이하의 ACN 용액은 엔캠 (Enchem)으로부터 구매하여 전해액으로 사용하였다.

4.1.2 원박의 에칭 (Etching)

99.4 % 순도의 원박들을 60 °C 수산화나트륨 용액 (10 g/L) 안에서 18초 간 침적시킨 후 증류수로 세척하였다. 용량이 각각 다른 에칭박들을 만들기 위하여, 수산화나트륨 용액으로 전처리된 원박들을 90 °C 에칭액 (Al = 50 g/L, Cl = 240 g/L, SO₄ = 20 g/L)에서 10초, 13초, 16초 그리고 23초 동

안 각각 침적시킨 후 70 °C 황산 용액에 100초간 침적시켜 화학적 처리를 하였다. 그 후 증류수로 세척한 후 70 °C 인산용액에서 40초간 침적시켜 최종적인 화학 처리를 마쳤다. 화학적 처리를 모두 마친 에칭된 알루미늄 호일들은 증류수로 세척하였으며, 전기로에서 300°C, 10분간 건조하여 최종적으로 60, 110, 140, 210 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 의 용량을 갖는 에칭박들을 제작하였다.

[표 4-1] 에칭박의 화학 성분 규격.

이름	Al 순도 (wt. %)	성분비 (wt. %)			
		Fe	Cu	Si	Mn
99.9 % Al foil	99.9 <	< 0.03	< 0.003	< 0.025	—
99.4 % Al foil	99.4 <	< 0.12	0.20 ~ 0.30	< 0.10	< 0.01
98.0 % Al foil	98.0 <	< 0.70	0.05 ~ 0.20	< 0.20	< 1.20

210 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 의 용량을 갖는 에칭박은 Al foil-210 μF , 140 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 의 용량을 갖는 에칭박은 Al foil-140 μF , 110 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 의 용량을 갖는 에칭박은 Al foil-110 μF , 그리고 60 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 의 용량을 갖는 에칭박은 Al foil-60 μF 으로 용량에 따라 에칭박을 명명하였다. 용량에 따른 에칭박들의 이름을 [표 4-2]에 정리하였다.

4.1.3 에칭박의 화성 (Forming)

화성은 에칭박 표면에 내부식성을 갖는 부동태 산화막을 형성시키는 것이며, 화성을 위한 용액은 비저항 (specific resistance)이 $6.5 \pm 15 \Omega \cdot \text{cm}$ (70

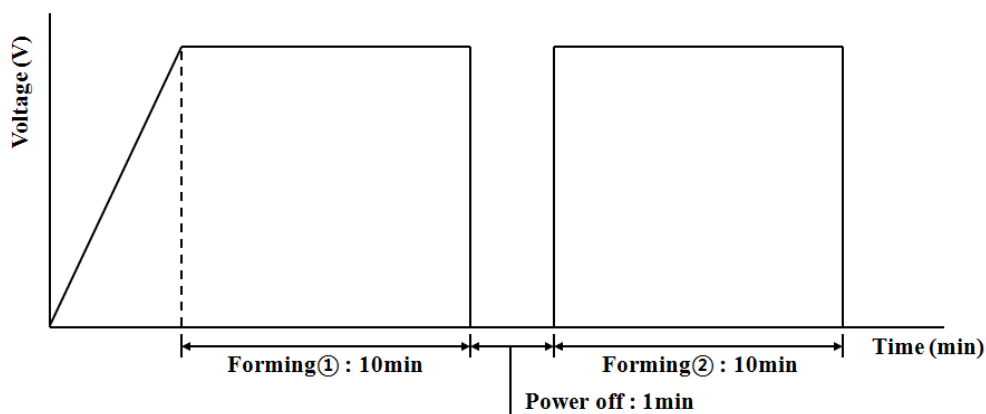
℃), pH가 6.7 (50 ℃)이 되도록 증류수 1,000 ml, 암모늄 아디페이트 (ammonium adipate) 150 g을 혼합하여 만든다.

[표 4-2] 에칭박의 특성 및 호칭.

이름	용량 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Al 순도 (wt. %)
Al foil-210 μF	210	99.4
Al foil-140 μF	140	
Al foil-110 μF	110	
Al foil-60 μF	60	

화성 절차는 다음과 같다. 먼저 에칭박을 65 ± 2 ℃의 화성 용액에 담그고 에칭박 1 cm^2 당 10mA의 직류 전류를 인가한 후 원하는 전압에 도달하면 10분간 그 전압을 유지한다. 10분 후에는 전원을 끄고 1분간 방치한다. 이후 다시 전원을 인가하여 다시 원하는 전압까지 도달하면 10분간 전압을 유지하는 것으로 화성을 종료하고, 화성을 마친 화성박을 증류수로 깨끗하게 세척하여 전기로에서 건조시킨다. 에칭박의 시간에 따른 전압 인가에 의한 화성 절차를 [그림 4-1]에 나타냈다.

용량이 110 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 이고 화성이 실시되지 않은 99.4 % Al foil (이하 Al foil-0Vf)을 위에 기술된 절차에 따라 각각 1Vf와 3Vf의 내전압을 갖도록 화성을 실시하였다 (이하 각각 Al foil-1Vf와 Al foil-3Vf). 내전압에 따른 알루미늄의 전기화학적 거동 실험을 위해 만들어진 화성박의 특성을 표 [4-3]에 나타냈다.



[그림 4-1] 예칭박의 시간에 따른 전압 인가에 의한 화성 절차.

[표 4-3] 화성박의 특성 및 호칭.

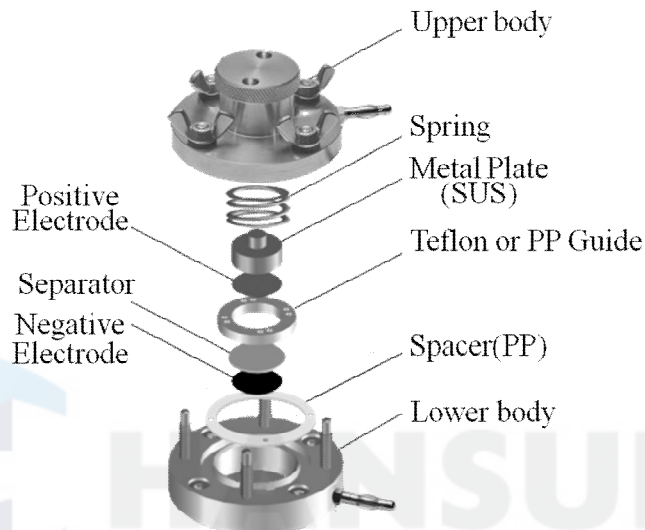
이름	내전압 (Vf)	용량 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Al 순도 (wt. %)
Al foil-0Vf	0	210	99.4
Al foil-1Vf	1	140	
Al foil-3Vf	3	110	

4.1.4 Cyclic votammetry과 Chronoamperometry

CV 와 CA 실험을 EDLC용 전해액내 알루미늄의 전기화학적 거동을 조사하기 위해 수행하였다. 전기화학 측정들은 멀티채널 포텐시오스테틱-갈바노스테틱 시스템 (multichannel potentiostatic-galvanostatic system, VSP-300, Biologic Science Instrument)을 사용하여 이루어졌다.

CV 실험은 3전극 시스템으로 실시하였다. 3전극 시스템은 활성탄 유사

참조 전극 (activated carbon quasi-reference electrode, AC QRE)을 대전극과 참조 전극으로, 에칭박 및 화성박을 작업 전극으로 구성하였고, 1M TEABF₄를 포함하고 있는 ACN 용액을 전해액으로 사용하였다. 스캔 속도는 0.166 mV/s였다.



[그림 4-2] 토요 셀 (Toyo cell)의 구조.

CA 실험은 2전극 시스템을 갖는 토요 셀 (Toyo cell)로 3.5 V의 인가 전압에서 수행하였다. AC QRE를 대전극으로서 사용하였고, 에칭박 및 화성박을 작업 전극으로 사용하였고 1M TEABF₄를 포함하고 있는 ACN 용액을 전해액으로서 사용하였다. 전압 인가 시간은 전체 24시간 이었으며, 토요 셀의 구조는 [그림 4-2]와 같다. 3전극 시스템과 2전극 시스템의 조립과 전기화학적 실험들은 모두 물과 산소 농도가 2 ppm 이하이며, 비활성 기체인 고순도 아르곤 (Ar)으로 채워져 있는 글러브 박스 (glove box) 내에서 수행하였다. 전극 전위는 편의를 위해 리튬 대비 전위로 기술하였다.

4.2 실험 결과

4.2.1 Cyclic voltammetry

순도에 따른 알루미늄 집전체의 분극 특성을 조사하기 위하여, 1M TEABF₄/ACN 전해액 내에서 각기 다른 순도를 갖는 에칭박의 CV를 측정하였다. 순도에 따른 에칭박의 전압-전류 곡선은 [그림 4-3]에 나타났다. 첫 번째 분극 사이클 (polarization cycle)인 [그림 4-3]의 (a)에서 에칭박들의 양극 산화 전류의 빠른 증가가 약 3.5 V 근처에서 관찰되었다 (피팅 전위). 모든 분극 사이클에서 인가 전위가 피팅 전위인 E_p 보다 높은 구간에서의 양극 산화 전류는 다양하게 나타났으며, 모든 분극 사이클에 걸쳐 에칭박의 알루미늄 순도가 높을수록 양극 산화 전류가 더 낮은 것으로 분석되었다. 99.9 % Al foil의 E_p 이후 전위들에서 전류는 약 1.1 mA 수준이었으며, 99.4 % Al foil의 E_p 이후 전위들에서 전류는 약 1.9 mA 수준, 그리고 98.0 % Al foil의 E_p 이후 전위들에서 전류는 약 2.1 mA 수준으로 관찰되었다.

양극 산화 스캔 (anodic scan)이 반복될수록 양극 산화 전류 (anodic current)가 낮아지는 것을 알 수 있는데, 세 번째 분극 사이클인 [그림 4-3] (c)를 보게 되면 첫 번째 사이클에서 보여주었던 에칭박들의 양극 산화 전류에 비해 거의 1/4 수준 까지 감소되었다. 이런 현상은 다른 일반 금속과는 다른 알루미늄의 독특한 성질 때문이다. 알루미늄은 산화 반응에 의해 부식이 시작되면 그 표면에 내부식성이 우수한 부동태막을 형성하는 성질을 가지고 있다.¹¹⁷⁾¹¹⁸⁾¹¹⁹⁾ 따라서, 알루미늄의 순도가 높은 에칭박일수록 표면에 용해도와 전자 전도도가 낮은 보다 안정한 부동태막의 형성으로 사이클이 거듭될수록 양극 산화 전류가 낮아진다.

표면적에 따른 알루미늄 집전체의 분극 특성을 조사하기 위하여, 1M

117) Davis, G. D., et al. (1991). "Passive Film Structure of Supersaturated Al-Mo Alloys". 『Journal of the Electrochemical Society』, 138(11): 3194-3199.

118) Davis, J. R. (1993). "Aluminum and aluminum alloys". ASM international.

119) Li, F., et al. (1998). "On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide". 『Chemistry of materials』, 10(9): 2470-2480.

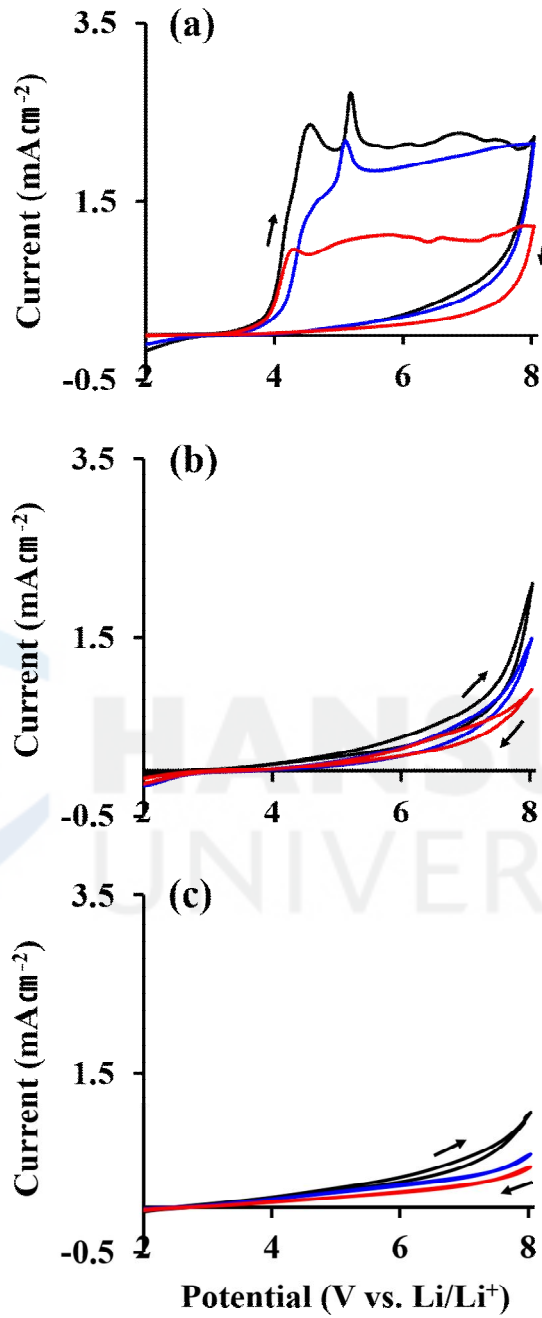
TEABF₄/ACN 전해액 내에서 순도는 동일하며 각기 다른 용량을 갖는 에칭박의 CV를 측정하였다. 용량에 따른 에칭박의 전압-전류 곡선은 [그림 4-4]에 나타났다.

알루미늄 순도에 대한 전류-전압 곡선과 유사하게 같은 분극 사이클 내에서 에칭박들의 전류-전압 곡선은 용량에 따라 각각 다르게 나타났다. 첫 번째 사이클에서 용량에 따른 양극 산화 전류의 값이 Al foil-60 μ F는 평균 3.1 mA 수준, Al foil-110 μ F는 평균 1.7 mA 수준, Al foil-140 μ F는 평균 1.3 mA 수준, 그리고 Al foil-210 μ F는 평균 0.8 mA 수준으로 측정되었으며, 세 번째 사이클의 경우 내전압에 따른 최대 양극 산화 전류 값이 Al foil-60 μ F는 약 1.7 mA, Al foil-110 μ F는 약 0.9 mA, Al foil-140 μ F는 약 0.7 mA, 그리고 Al foil-210 μ F는 약 0.4 mA로서 Al foil-210 μ F의 경우 Al foil-60 μ F의 양극 산화 전류 값에 비해 약 76.8 % 정도 더 낮은 것으로 측정되었다.

[그림 4-4]에서와 같이 모든 분극 사이클 내에서 에칭박의 용량이 낮을수록 양극 산화 전류가 낮은 것으로 나타났는데, 이것은 식 (6)에 따라서 에칭박의 용량이 낮다는 것은 전해액과 반응할 수 있는 에칭박의 표면적이 적다는 것을 의미하며, 결과적으로 동일한 알루미늄 순도를 갖는 경우 전해액과의 반응 면적이 적은 에칭박의 양극 산화 전류가 낮게 나타난 것으로 이해할 수 있다.

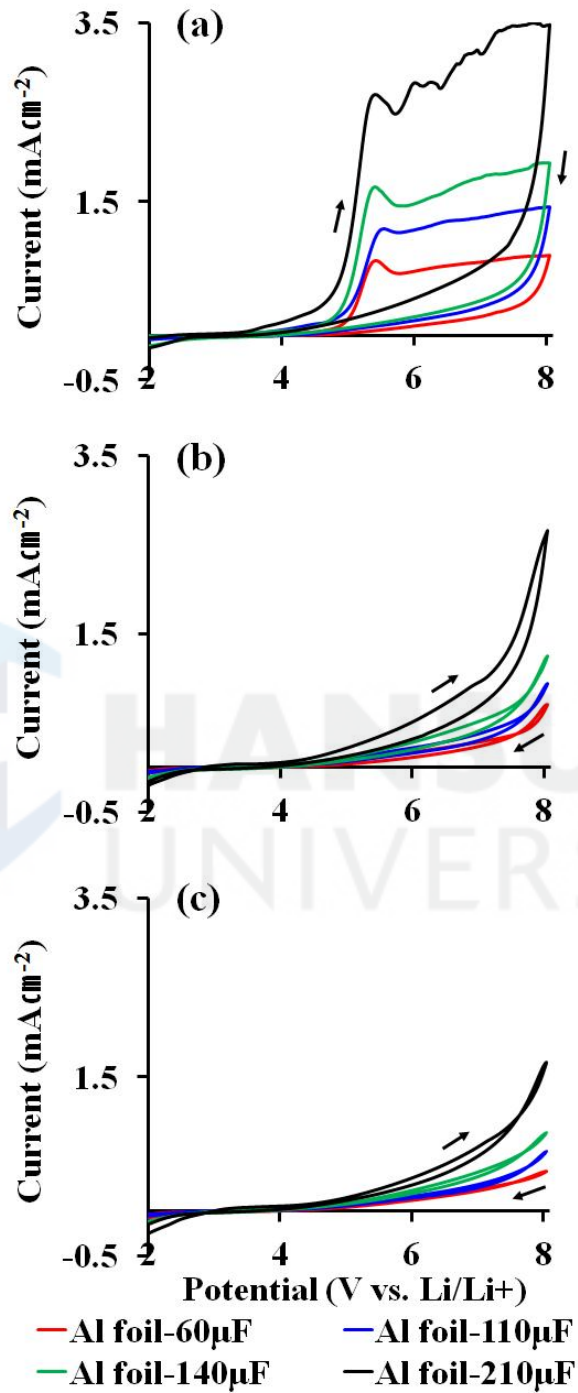
집전체로 사용되는 에칭박의 경우 용량이 높을수록 전해액과의 반응면적이 더욱 커지며, 전해액과 알루미늄의 전기화학적 산화반응의 부산물로서 셀 내부에서 보다 많은 가스가 생성될 수 있기 때문에 활성탄과의 접촉력에 문제를 발생시키지 않는 한, 셀 내부 가스 생성의 문제를 해결 하는 데에 있어서는 알루미늄 집전체의 용량이 낮을수록 바람직하다고 할 수 있다.

[그림 4-5]는 표면에 형성된 부동태피막에 따라 각기 다른 내전압을 갖는 화성박들의 분극 특성을 조사하기 위하여 1M TEABF₄/ACN 전해액 내에서 측정된 전압-전류 곡선이다. 여기에서 내전압은 표면에 형성된 부동태피막의 정도를 표시하는 방법 중 하나이다.

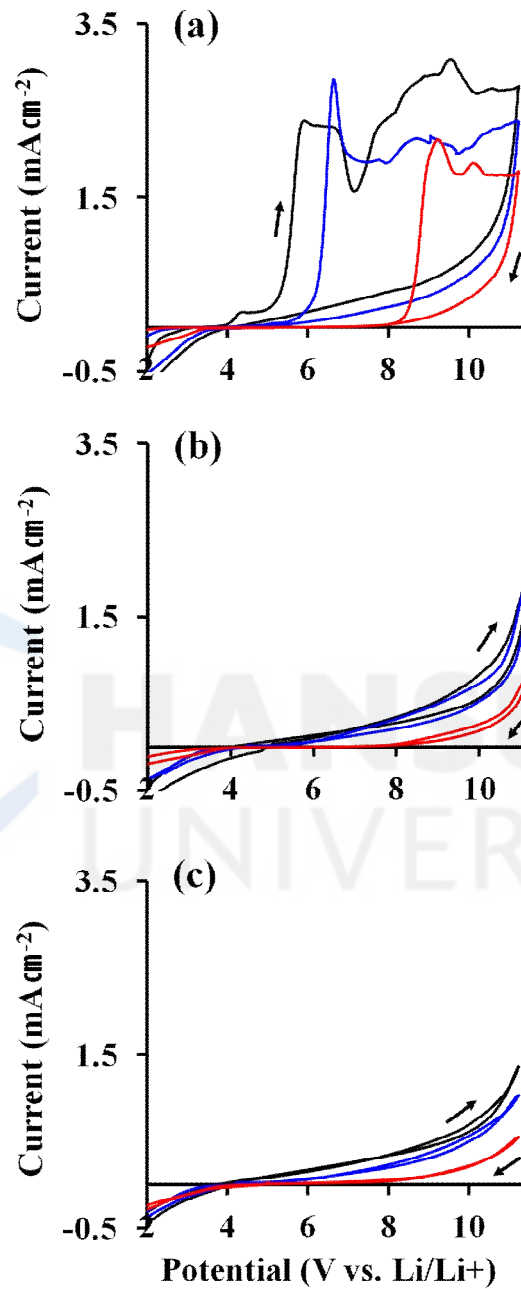


—98.0% Al foil —99.4% Al foil —99.9% Al foil

[그림 4-3] 분극 사이클에 따라 기록된 순도에 따른 에칭박들의 전압-전류 곡선: (a) 1st cycle, (b) 2nd cycle, 그리고 (c) 3rd cycle.



[그림 4-4] 분극 사이클에 따라 기록된 용량에 따른 에칭박들의 전압-전류 곡선: (a) 1st cycle, (b) 2nd cycle, 그리고 (c) 3rd cycle.



— Al foil-0Vf — Al foil-1Vf — Al foil-3Vf

[그림 4-5] 분극 사이클에 따라 기록된 내전압에 따른 화성박들의 전압-전류 곡선: (a) 1st cycle, (b) 2nd cycle, 그리고 (c) 3rd cycle.

Al foil-0Vf의 피팅 전위인 E_p 는 약 4.0 V 근처였고, Al foil-1Vf의 E_p 는 약 5.5 V, 그리고 Al foil-3Vf의 E_p 는 약 8.0 V 근처인 것으로 측정되었다. 또한 첫 번째 사이클에서 내전압에 따른 양극 산화 전류의 값이 Al foil-0Vf는 약 2.5 mA 수준, Al foil-1Vf는 약 2.1 mA 수준, 그리고 Al foil-3Vf는 약 1.7 mA 수준으로 측정되어 큰 차이는 나타나지 않았지만 사이클이 반복될수록 그 차이는 더욱 크게 나타나, 세 번째 사이클의 경우 내전압에 따른 최대 양극 산화 전류 값이 Al foil-0Vf는 약 1.3 mA, Al foil-1Vf는 약 1.0 mA, 그리고 Al foil-3Vf는 0.5 mA로서 Al foil-3Vf의 경우 Al foil-0Vf의 양극 산화 전류 값에 비해 약 61.5 % 정도 더 낮았다.

화성박의 내전압이 높을수록 모든 분극 사이클에서 양극 산화 전류가 낮아질 뿐만 아니라 E_p 도 내전압 높아짐에 따라 뚜렷하게 증가하였고, 특히 Al foil-3Vf의 경우 가장 넓은 전압 범위에서 양극 산화 전류가 가장 낮았다.

내전압에 따른 화성박의 CV 실험을 통해 얻어진 전류 값에 절대 값을 씌운 후 로그를 취하게 되면 타펠 곡선 (Tafel curve)을 얻을 수 있다. [그림 4-6]은 화성박들의 첫 번째 분극 사이클에 대한 타펠 곡선이다. 부식 전위 (corrosion potential, E_{corr}), 부식 전류 (corrosion current, I_{corr}), 그리고 산화/환원 타펠 상수 (anodic/cathodic Tafel constant)는 이 곡선들로 부터 얻었다. 분극 저항 (R_p) 값은 식 (14)에서와 같이 Stern-Geary 방정식¹²⁰⁾으로 부터 결정되었다.

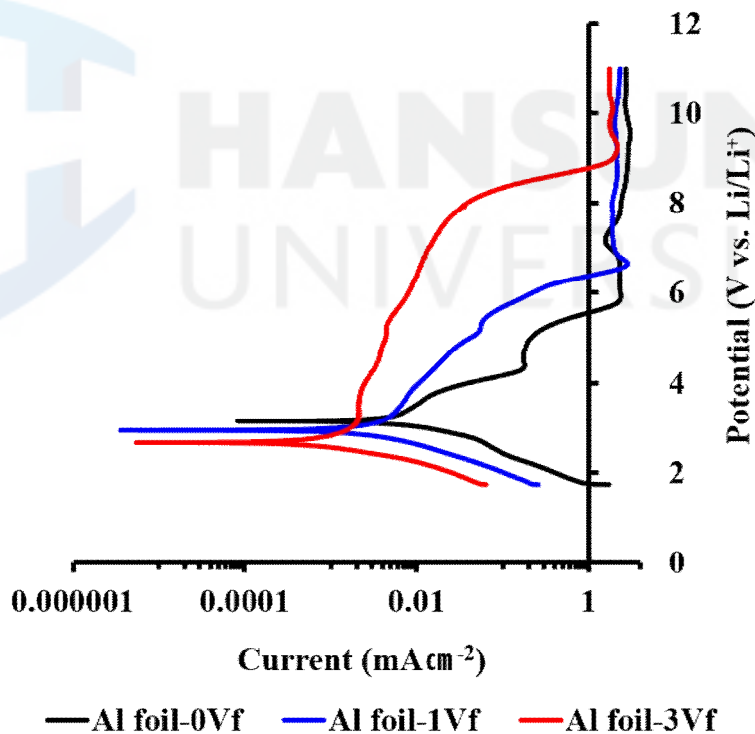
$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303 I_{corr} (\beta_a + \beta_b)} \quad (14)$$

여기에서, $\Delta E/\Delta I$ = 분극 곡선의 기울기 = 분극저항 = R_p .이므로, 식 (14)는 식 (15)와 같이 R_p 의 함수로서 다시 표현될 수 있다.

$$R_p(\Omega) = \frac{\beta_a(V) \times \beta_c(V)}{2.303 I_{corr}(A) (\beta_a + \beta_b)(V)} \quad (15)$$

120) Stern, M., et al. (1957). "Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves". 『Journal of the electrochemical society』, 104(1): 56-63.

β_a 와 β_c 는 각각 산화와 환원 타펠 상수 이다. 타펠 곡선으로 부터 얻어진 화성박들의 부식 파라미터 (parameter)는 [표 4-4]에 요약되었다. Al foil-0Vf의 R_p 는 $2.364 \times 10^4 \Omega$, 그리고 Al foil-1Vf와 Al foil-3Vf의 R_p 는 $6.151 \times 10^4 \Omega$ 과 $1.797 \times 10^5 \Omega$ 으로 각각 산출되어, 내전압에 따라 화성박들의 분극 저항이 분명하게 다르다는 것이 확인되었다. Al foil-3Vf의 분극 저항이 가장 높았으며, Al foil-0Vf가 가장 낮은 것으로 나타났는데, 분극 저항이 높다는 것은 알루미늄의 부식의 진행이 매우 잘 억제된다는 의미이고, 따라서 3Vf의 내전압을 갖도록 알루미늄 표면에 부동태막을 형성시킨 화성박이 1M TEABF₄/ACN 전해액 내에서 전기화학적으로 가장 안정하다는 것을 나타낸다.



[그림 4-6] 첫 번째 분극 사이클 후 내전압에 따른 Tafel 곡선.

[표 4-4] 화성박들의 첫 번째 분극 사이클 후 Tafel 곡선으로 부터 얻어진 부식 파라미터.

구분	E_{corr}/V	I_{corr}/Acm^{-2}	$\beta_a/V \text{ dec}^{-1}$	$\beta_c/V \text{ dec}^{-1}$	R_p/Ω
Al foil-0Vf	3.14450	3.12×10^{-6}	0.254	0.512	2.365×10^4
Al foil-1Vf	2.94273	1.08×10^{-6}	0.270	0.352	6.151×10^4
Al foil-3Vf	2.67672	0.36×10^{-6}	0.249	0.367	1.797×10^5

4.2.2 Chronoamperometry

서로 다른 순도 및 내전압을 갖는 알루미늄들에게서 일어나는 패러데이 과정으로부터 생성된 전류를 시간의 함수로 관찰하기 위하여 CA 실험을 수행하였다. [그림 4-7]은 1M TEABF₄/ACN 전해액 내에서 다양한 알루미늄들의 CA 프로파일이다.

99.9 % Al foil의 전류는 시간에 따라서 지속적으로 하락하였다. 99.9 % Al foil의 최종 전류는 0.023 mA로 측정되었고, 98.0 % Al foil 및 99.4 % Al foil에 비해 안정적인 모습을 보여주었다. 98.0 % Al foil 및 99.4 % Al foil의 경우에는 전압 인가 후 약 9시간 까지 간헐적으로 큰 피크가 반복적으로 나타났다가 사라지는 것이 관찰되었으며, 이후 예도 내내 간헐적으로 작은 전류의 진동이 발생하는 불안정한 모습을 보였다. 99.4 % Al foil과 98.0 % Al foil에서 보이는 이러한 연속적인 전류 진동은 알루미늄의 부동태막 형성 및 파괴와 직접적으로 관련이 되어있다.

알루미늄의 부동태막은 용해도와 전자 전도도가 매우 낮기 때문에, 표면에 부동태막이 형성되면 산화 환원 반응이 차단되어 더 이상의 부식 진행을 막고 자가 복구 (self healing)가 발생하여 전류의 감소가 나타난다. 그러나 부동

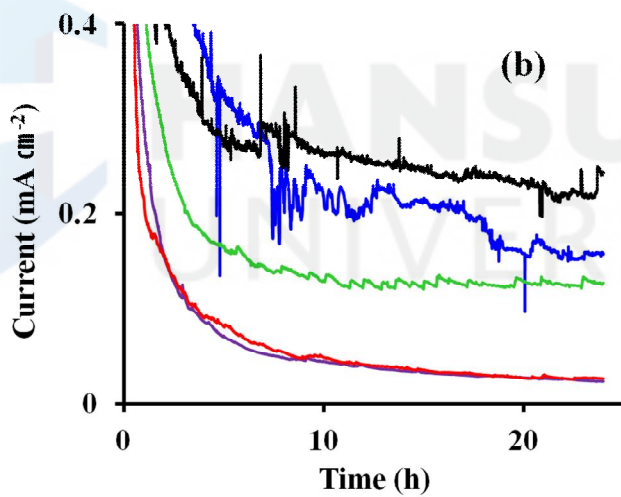
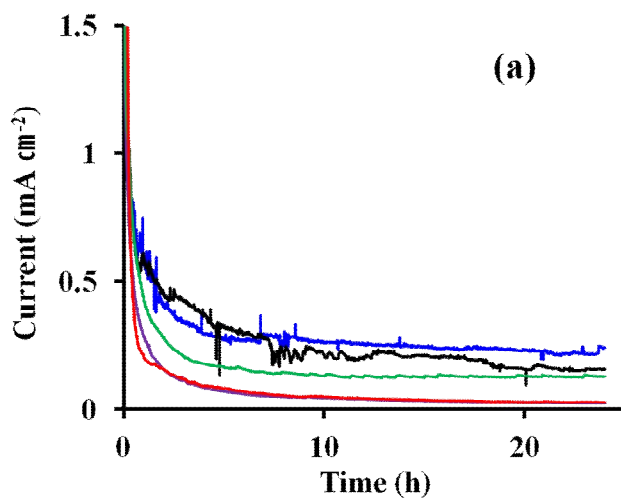
태막 내부의 결함으로 인해 작은 전류가 계속 흐르게 되고, 형성된 부동태막의 일부가 파괴되어 재차 양극 산화가 발생하기 때문에 전류는 다시 증가하게 된다. 즉, 전류 진동의 발생은 알루미늄 표면에서의 결함 발생과 자가 회복의 반복에 의한 것이며,¹²¹⁾¹²²⁾¹²³⁾¹²⁴⁾¹²⁵⁾¹²⁶⁾ 1M TEABF₄/ACN 전해액 내에서 형성되는 99.4 % 이하의 낮은 알루미늄 순도를 갖는 저순도 에칭박들의 부동태막은 고순도 에칭박에 비해 불안정하다는 것을 의미한다.

한편, 동일한 99.4 % 이하의 낮은 알루미늄 순도를 갖는 에칭박이라도 알루미늄 표면에 형성된 내전압에 따라서 각기 다른 전기화학적 안정성을 보였다. 99.4 % Al foil (화성 작업을 실시하지 않은 에칭박으로서 Al foil-0Vf와 동일한 것)과, 99.4 % Al foil에 각기 다른 내전압을 갖도록 화성 작업을 실시하여 제작한 Al foil-1Vf 및 Al foil-3Vf의 시간에 따른 전류 곡선은 상당한 차이를 보였다.

99.4% Al foil의 시간-전류 곡선에서는 전류진동 (current oscillations)이 매우 심하게 나타났지만, 99.4% Al foil의 화성에 의해 내전압이 높아진 Al foil-1Vf 및 Al foil-3Vf의 시간-전류 곡선에서는 심했던 전류 진동이 사라져 갔으며, 특히 Al foil-3Vf의 전류-시간 곡선은 99.9% Al foil과 유사하게 대단히 안정적인 모습을 보였다. 이 결과는 ACN 전해액내에서 전기화학적으로 불안정한 저순도의 에칭박이라도 화성 작업을 통하여 표면에 부동태 산화막을 형성시켜 내전압을 높이게 되면, 저순도 에칭박이 가지고 있던 전기화학

-
- 121) Hoar, T. P., Mears, D. C., and Rothwell, G. P. (1965). "The relationships between anodic passivity, brightening and pitting". 『Corrosion Science』, 5(4): 279-289.
 - 122) Sato, N. (1982). "Anodic breakdown of passive films on metals". Journal of the 『Electrochemical Society』, 129(2): 255-260.
 - 123) Thompson, G. E., et al. (1983). "Corrosion: aqueous processes and passive films". 『Treatise on materials science and technology Scully JC』, 23, 205-329.
 - 124) Szklarska-Smialowska, Z. (1999). "Pitting corrosion of aluminum". 『Corrosion science』, 41(9): 1743-1767.
 - 125) Masuda, H., et al. (2001). "Self-repair of ordered pattern of nanometer dimensions based on self-compensation properties of anodic porous alumina". 『Applied Physics Letters』, 78(6): 826-828.
 - 126) Chen, J., Yao, M., et al. (2016). "Electromechanical breakdown of barrier-type anodized aluminum oxide thin films under high electric field conditions". 『Journal of Electronic Materials』, 45(2): 892-898.

적 불안정성의 개선이 이루어질 수 있다는 것을 시사한다.



— 98.0% Al foil — 99.4% Al foil — 99.9% Al foil
— Al foil-1Vf — Al foil-3Vf

[그림 4-7] 인가전압 3.5 V에서 1M TEABF₄/ACN 전해액내 다양한 알루미늄들의 chronoamperometry profile: (a) 전체 chronoamperometry profile, (b) 0.4 mAcm⁻² 전류 범위 이하에서의 chronoamperometry profile.

4.3 요약 및 고찰

1M TEABF₄/ACN 전해액 내에서 다양한 알루미늄의 특성을 갖는 에칭박 및 화성박에 대한 전기화학적 양극 산화 거동을 조사하였다. CV와 CA 실험 결과들은 알루미늄의 순도, 용량, 내전압에 의해 전기화학적 안정성이 영향을 받는다는 것을 나타냈다. 알루미늄의 순도가 높을수록, 용량이 낮을수록, 내전압이 높을수록 전기화학적 안정성이 높았다. 특히, 알루미늄의 내전압이 높아질수록 피팅 전위와 분극 저항의 상승이 뚜렷하게 나타났다.

CA 실험에서도 99.9 % 알루미늄의 경우는 전류 진동이 거의 없이 줄곧 안정적인 전류-시간 곡선을 보여주는데 반하여, 99.4 %와 98.0 % 알루미늄의 곡선에서는 연속적인 전류 진동이 확인되었고, 알루미늄의 전기화학적 안정성이 순도에 따라 달라지며, 양극 분극과 관련된 알루미늄의 안정성은 98.0 % Al foil < 99.4 % Al foil < 99.9 % Al foil 순서로 증가한다는 것을 보여주었고, 알루미늄의 내전압에 대한 전기화학적 안정성에 대해서도 Al foil-0Vf < Al foil-1Vf < Al foil-3Vf의 순서로 안정한 것으로 나타나 CV 결과와도 모두 잘 일치하였다. 이것은 알루미늄의 순도가 높을수록 표면에 안정적인 부동태막이 형성되어, 양극 분극 내에서 알루미늄이 부식에 보다 강해지며, 전기화학적으로 불안정한 저순도의 알루미늄도 화성 작업을 통하여 표면에 부동태 산화막을 강하게 형성시켜 내전압을 높이게 되면, 저순도 에칭박이 가지고 있던 전기화학적 불안정성의 개선이 이루어질 수 있다는 것을 시사한다.

1M TEABF₄/ACN 전해액내 알루미늄의 전기화학적 안정성 향상의 결과는 EDLC 셀 내에서 알루미늄 집전체와 전해액 사이의 산화반응에 의한 부산물인 가스의 발생에도 영향을 미칠 수 있다. 알루미늄의 순도가 높을수록 그리고 내전압이 높을수록 보다 안정적인 부동태막이 표면에 형성되어 전해액에 의한 알루미늄의 부식이 억제될 수 있기 때문에, 알루미늄과 전해액과의 산화반응에 따른 가스의 발생도 적어질 수 있을 것임을 예측할 수 있다.

다양한 알루미늄 특성에 따른 전기화학적 거동 분석 결과들은 EDLC 셀 내에서 발생하는 가스에 관한 문제뿐만 아니라, EDLC의 여러 가지 특성 개

선을 위한 기초 자료로서 폭 넓게 활용될 수 있을 것이다.



V. 알루미늄 집전체의 열화 Mechanism 및

전기화학적 특성 개선

EDLC 성능 열화에 관한 대부분의 기존 연구는 크게 두 가지 형태로 이루어져왔다. 첫 번째는 EDLC의 사용 환경인 온도 및 전압 등에 따른 셀 성능 열화에 관한 연구이며, 두 번째는 활물질 및 전해액 사이의 반응 메커니즘 연구와 같은 셀 성능 열화의 원인을 규명하는 것에 연구이다. 그리고 셀 성능 열화의 원인을 규명하는 연구는 다시, 활성탄의 구조 변화에 관한 연구를 비롯하여 활성탄 비표면적 분석 또는 활성탄 표면 화학성분 분석 등 주로 전해액에 의해 열화되는 활성탄을 중심으로 열화의 원인을 규명하는 연구와 EDLC 셀 내부에서 발생하는 가스 성분의 분석을 통해 활성탄과 전해액 사이의 반응 메커니즘을 규명하는 연구들이 주된 연구 형태였다.

그러나, 전해액과 활성탄 이외에도 셀을 구성하는 재료중 하나로서 전해액과의 부식 반응에 의해 셀 성능에 영향을 미칠 수 있는 중요 요인 중 하나인 알루미늄 집전체의 열화에 관한 연구는 거의 없었다. 셀 내에서 일어나는 전해액과의 반응을 통한 알루미늄 집전체의 열화와 활성탄의 열화에 의한 각각의 영향을 분리하는 것은 대단히 어려운 문제일 뿐만 아니라, 지금까지 EDLC 성능 개선을 위한 연구의 초점은 에너지 밀도 향상이라는 가장 커다란 지향점을 가지고 있었기 때문에 활성탄과 전해액에 집중이 되어왔으며, EDLC 성능을 좌우하는 것도 이 두 가지의 영향이 가장 크다고 생각해 왔기 때문이었다.

그럼에도 셀 내부에서 전해액에 의해 발생하는 알루미늄 집전체의 부식은 전극 활물질과의 접착력을 약화시켜 셀 내부 저항을 상승시키는 형태로 셀의 성능 열화에 어느 정도 영향을 미칠 수 있다고 생각을 하고 있기 때문에,¹²⁷⁾ 셀 내부에서의 알루미늄 집전체의 열화에 관한 연구가 있기는 하였지만, 이런

127) Kötzt, R., et al. (2010). "Aging and failure mode of electrochemical double layer capacitors during accelerated constant load tests". 『Journal of power sources』, 195(3): 923-928.

연구들은 모두 알루미늄 집전체 표면의 화학 성분을 분석하여 전해액과 알루미늄 집전체간의 반응 메커니즘을 제안하는 형태로만 이루어져왔다.¹²⁸⁾

한편, 지금까지 EDLC 셀 내의 가스 발생과 관련된 선행 연구들은 대부분 가스 발생 요인을 활성탄과 전해액 사이의 전기화학적 반응에 의한 것으로만 파악해왔다는 문제점뿐만 아니라 실험 장치나 장비에 대한 사용상의 문제점을 가지고 있었다. 그 문제점들이란 먼저, 가스 발생 요인을 활성탄과 전해액 사이의 전기화학적 반응에 의한 것으로만 파악할 경우 설명할 수 없는 현상들이 존재한다는 것인데, 원가 절감을 위해 사용된 저순도 에칭박을 집전체로 사용한 경우 셀 내 가스 발생량이 급증하는 현상이 파악되고 있는 것이 그 일례이다. 두 번째는 사용된 셀의 밀폐성에 대한 고려 없이 가스 발생 실험들이 이루어진 경우가 많이 있었다는 것이며, 가스 분석에 사용된 장비들이 셀 내에서 발생한 가스를 온전하게 분석하는 데에 있어서 불완전하였다는 것이다. 이전 연구들에서 사용하였던 GC 또는 GC-MS는 분자량이 60 이하인 가벼운 분자의 분석에 어려움을 가지고 있는데, 분자량이 2에 불과한 수소가스와 같이 특히 매우 작은 크기의 분자들은 GC-MS 만으로는 분석이 쉽지 않을 뿐만 아니라 셀의 밀폐성이 떨어지는 경우 외부로 쉽게 빠져 나가 버린다. 그리고 GC-MS를 사용하여 가스를 측정해야 하는 경우 샘플링 포트를 통해 셀에서 나오는 가스를 수집해야하는 가스 포집 과정의 어려움이 있으며, 내부 가스 조성이 연속 샘플링에 의해 영향을 받을 수 있기도 하다.¹²⁹⁾ 그렇기 때문에 불완전한 가스 분석 결과로는 EDLC의 가스 발생 메커니즘을 제대로 완성하는 것에 한계가 있을 수 있다.

알루미늄 집전체가 전압이 인가된 셀 내부에서 전해액에 의해 부식이 일어나는 경우, 양극에서는 알루미늄의 산화가 그리고 음극에서는 환원 반응에 의한 가스의 생성이 일반적이다. 그러나 발생하는 가스를 전극 활물질에 의한 것과 알루미늄 집전체에 의한 것으로 분리하기는 것 또한 쉽지 않은 문제이며, 알루미늄 집전체에 의한 가스 발생의 영향을 분석하는 작업이 이루어져야

128) Kurzweil, P., et al. (2008). op. cit., p.555-567.

129) Gerelt-Od, B., et al. (2018). "Potential Dependence of Gas Evolution in 18650 Cylindrical Lithium-Ion Batteries Using In-Situ Raman Spectroscopy". 『Journal of The Electrochemical Society』, 165(2): A168-A174.

만 비로소 EDLC의 중요 고장 모드 중 하나인 가스 발생 메커니즘이 완성될 수 있다. 따라서 이 장에서는 EDLC 내부에서 발생하는 알루미늄 집전체의 열화에 관한 보다 깊은 이해를 위하여 EDLC의 작동 시간 경과에 따른 알루미늄 집전체의 표면 부식 상태와 화학 조성의 변화를 관찰하고, 알루미늄 집전체의 열화가 셀 내에서 발생하는 가스 생성에 미치는 영향과 원인에 관한 메커니즘을 규명하고, 알루미늄 집전체의 개질을 통하여 저순도 알루미늄의 전기화학적 안정성을 향상시켜 집전체로서 사용할 수 있도록 함으로써 비용을 절감할 수 있는 방안을 연구하였다.



5.1 실험 방법

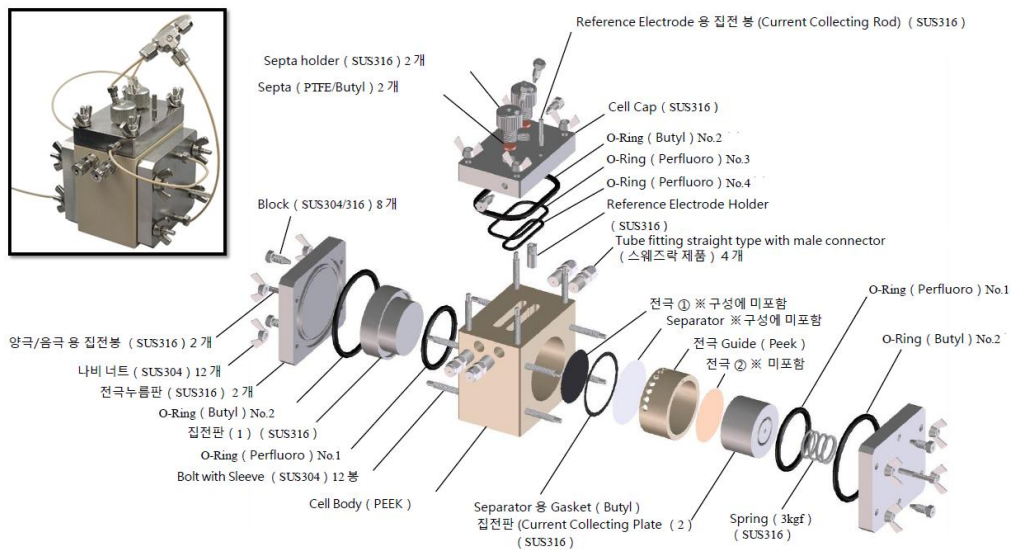
5.1.1 전극 및 EDLC 셀 제조

활성탄 (84 wt.%, MSP-20, Kansai), 카본 블랙 (carbon black, 10 wt.%, Super-P, Timcal), PTFE (1.5 wt.%, Polytetrafluoroethylene, Daikin), SBR (2.5 wt.%, Styrene Butadiene Rubber, Zeon), 증점제 (viscosity agent, 2 wt.%, Carboxymethylcellulose, Dahchi), 그리고 분리막 (separator, TF4840, NKK)를 사용하여 EDLC 전극을 제작하였다. 수분의 농도가 10 ppm 이하인 TEABF₄ 1M을 포함하고 있는 ACN 용액을 전해액으로서 사용하였다. 준비된 전극은 65 °C에서 24시간 동안 감압 건조되었다.

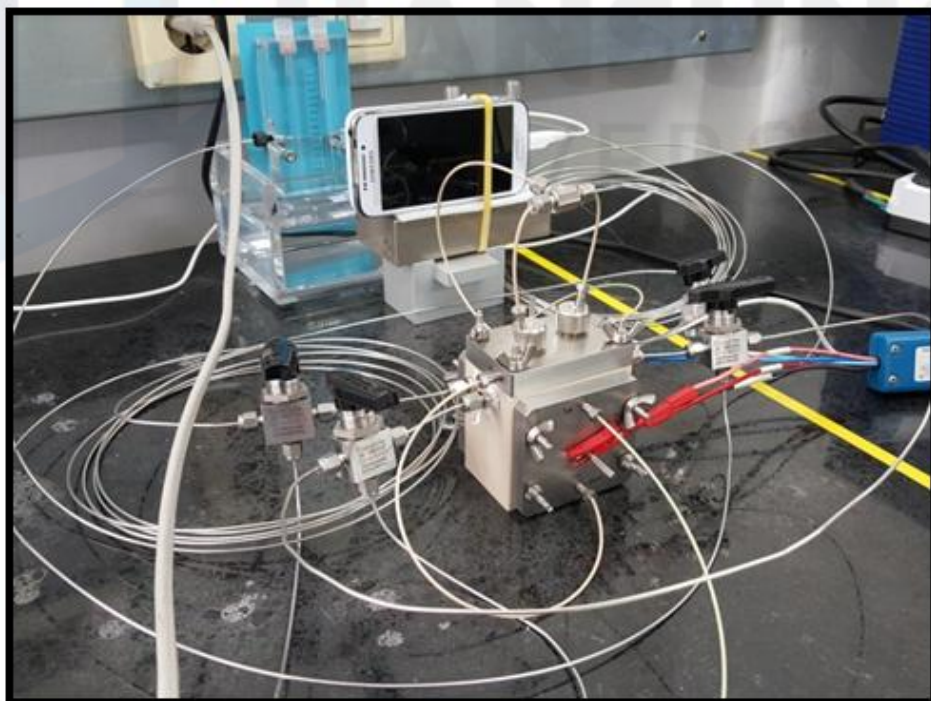
전극은 모두 네 가지 종류를 제작하였다. 첫 번째는 알루미늄 순도가 99.9 %이며 용량이 110 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 인 상용 고순도 집전체를 사용하여 제작한 전극, 두 번째는 첫 번째 전극과 동일한 99.9 %의 알루미늄 순도를 갖으며 용량만 60 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 으로 낮춘 저용량 고순도 집전체를 사용하여 제작한 전극, 세 번째는 알루미늄 순도가 99.4 %이며 용량이 140 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 인 저순도 에칭박을 집전체로서 사용한 전극, 세 번째 전극과 알루미늄 순도와 용량은 동일하며, 내전압이 3.0 Vf가 되도록 화성을 실시한 화성박 (이하 저순도 화성박)을 집전체로서 사용한 전극, 마지막으로 세 번째 전극과 알루미늄 순도만 동일하며 용량을 110 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 으로 낮추고, 내전압이 3.0 Vf가 되도록 화성을 실시하여 저순도 에칭박의 성질을 개질한 화성박 (이하 개질 화성박)을 집전체로서 사용한 전극이다.

5.1.2 가스 발생 실험

네 종류의 전극을 각각 직경 34mm의 원형으로 떼어낸 후 같은 종류의 전극끼리 양극 및 음극으로서 한 쌍을 이루게 하고, 1M TEABF₄/ACN을 전해액을 사용하여 가스 분석 셀 (SB5, EC Frontier)을 각각 제작하였다.

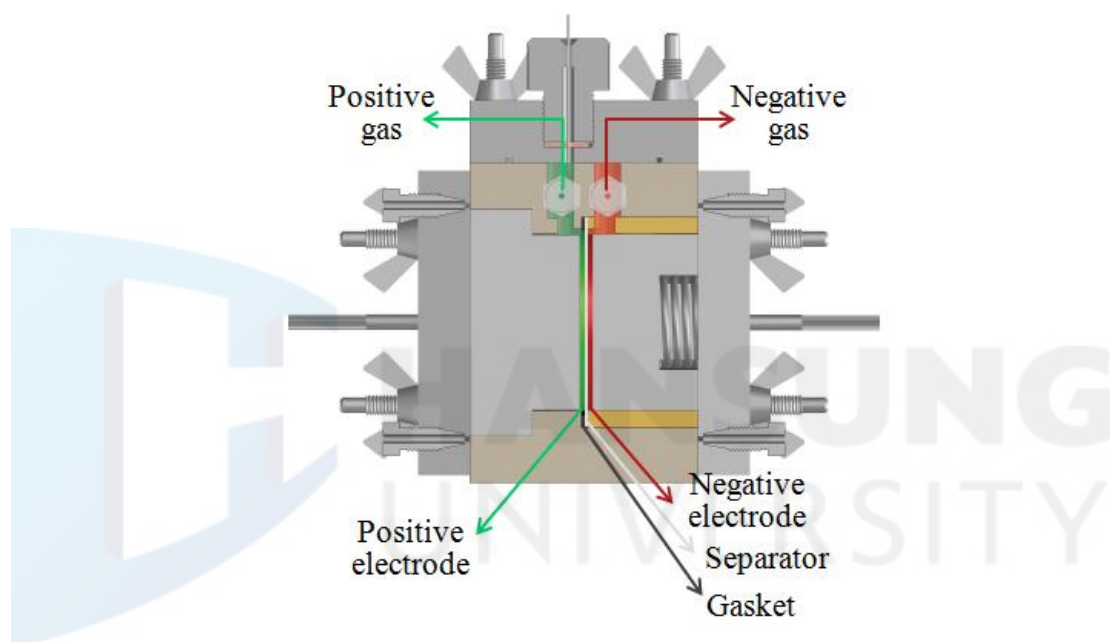


[그림 5-1] 가스 분석 셀의 내부 구성.



[그림 5-2] 전체 가스 분석 시스템의 구성.

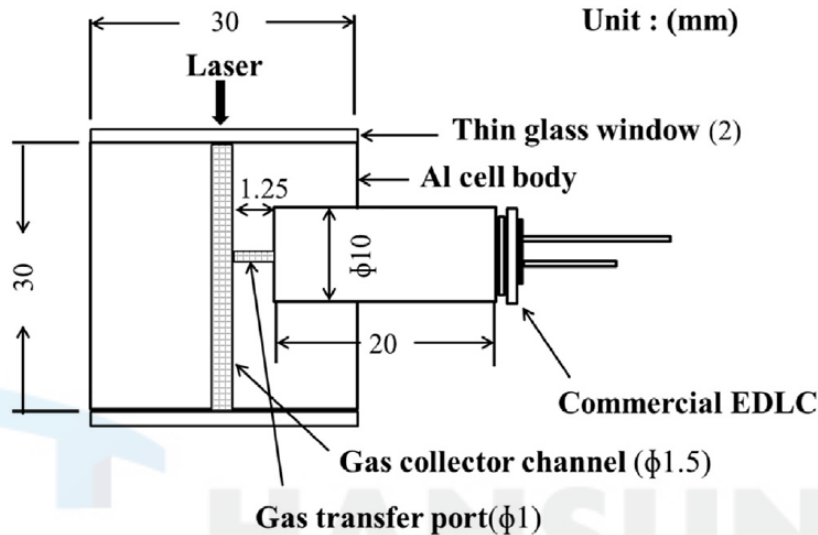
가스 분석 셀의 내부 구성은 [그림 5-1]과 같으며 전체 가스 분석 시스템의 구성은 [그림 5-2]와 같다. 전체 가스 분석 시스템은 가스 분석 셀에서 발생된 가스를 가스 발생량 측정기 (AC7-S, EC Frontier)로 모일 수 있도록 하였고, 전압의 인가는 멀티채널 포텐시오스테틱-갈바노스테틱 시스템 (multichannel potentiostatic-galvanostatic system, VSP-300, Biologic Science Instrument)을 사용하여 구성하였다.



[그림 5-3] 양극과 음극에서 발생하는 가스의 이동 분리 구조도.

가스 분석 셀의 내부는 [그림 5-3]과 같이 양극과 음극에서 발생하는 가스를 각각 분리하여 포집할 수 있도록 설계되었으며, 실험이 진행되는 동안 가스 분석 셀 내부의 주위를 10 ml/min의 속도로 헬륨 가스를 채워 넣어, 내부에서 생성된 매우 적은 분자량을 가지고 있는 가스들도 누출되지 않도록 밀폐하였다. 가스 발생 실험은 네 가지 전극 종류별로 각각 20 ℃의 주위 온도에서 2.7 V의 전압이 인가된 상태로 300시간 동안 진행되었다. 생성 가스의 종류를 확인하기 위하여 사용 고순도 집전체를 사용한 1020 타입 (type)의 EDLC를 제작하여 140 시간 동안 20℃ 주위온도에서 2.7 V 정전압을 인

가하여 발생하는 가스를 라만 가스 분석 셀과 라만 분광광도기 (Raman spectrophotometer, Xper200, Nanobase Inc.)를 사용하여 분석하였고 라만 가스 분석 셀의 구조는 [그림 5-4]와 같다.



[그림 5-4] In situ Raman 측정을 위한 Raman 가스 분석 셀의 구조.

5.1.3 고온 부하 테스트 및 알루미늄 집전체 표면 분석

고온 부하 테스트를 위한 EDLC 셀은 상용 고순도 집전체를 사용하여 제작한 표준 셀과 개질 집전체를 사용하여 제작한 테스트 셀로서, 1M TEABF₄/ACN을 전해액을 사용하여 2.7V, 360F 으로 제작하였다. EDLC 셀의 고온 부하 테스트는 2.7 V의 정격전압과 65 °C의 주위 온도에서 2500시간 동안 충방전 시스템 (Charger & Discharger System, PEBC-1005, PNE solution)을 사용하여 표준 셀과 테스트 셀 모두 각각 5개씩으로 실시하였다. 내부 과압력 (overpressure) 의한 용기의 개방 (cell case opening)이 발생하였을 때 해당 셀의 테스트는 종료 하였고, 모든 셀에서 용기의 개방이 발생할 때까지 고온 부하 테스트를 계속 진행하였다. 고온 부하 테스트 시간에 따른 셀 내부에서의 알루미늄

집전체 표면의 변화를 분석하기 위하여 별도의 표준 셀 3개를 더 제작하였으며, 고온 부하 테스트 매 500시간 마다 셀을 분해하여 전극 활물질을 제거한 후 상용 고순도 집전체의 표면을 분석하였다. 표면 분석에는 SEM (S-3000N, Hitachi)과 3차원 측정 현미경 (3D measuring microscope, OLS4000, Olympus)을 사용하여 2차원 및 3차원으로 분석을 실시하였으며, 상용 고순도 집전체 표면의 화학 성분 분석은 XPS (PHI Quantera-II, Ulvac-PHI)를 사용하여 표면에서부터 180 nm의 깊이 까지 분석하였다.

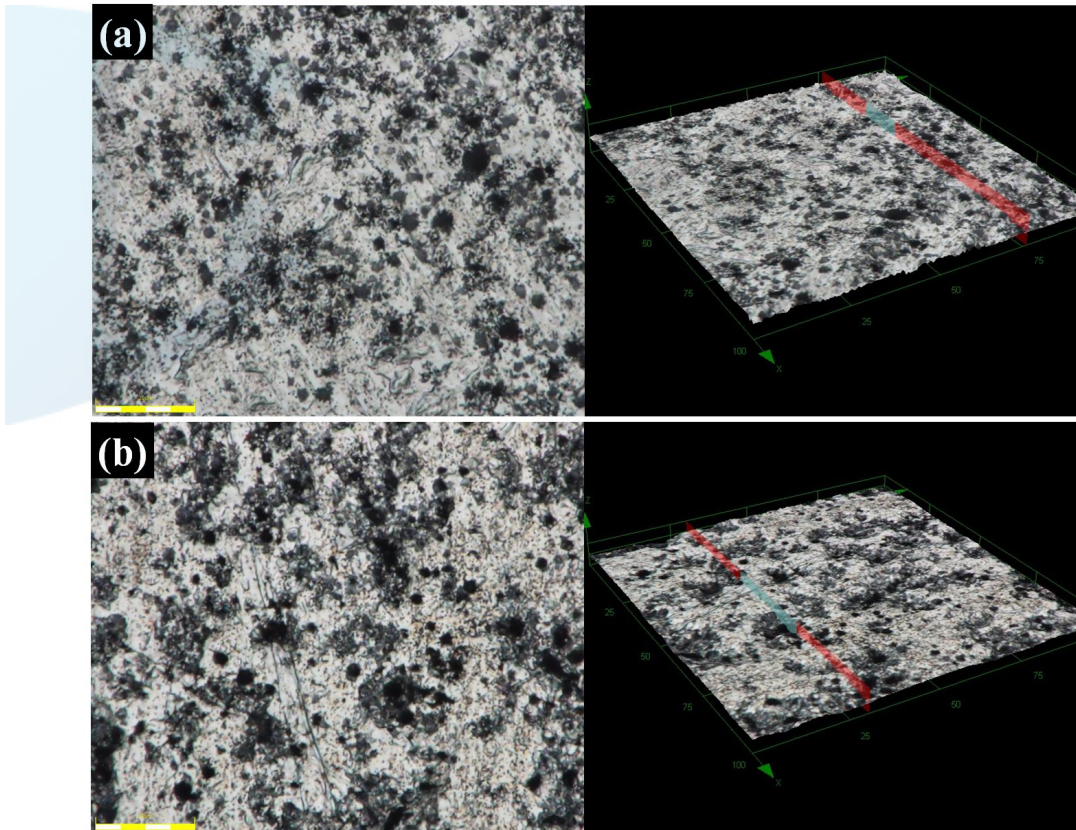


5.2 실험 결과

5.2.1 알루미늄 집전체의 열화

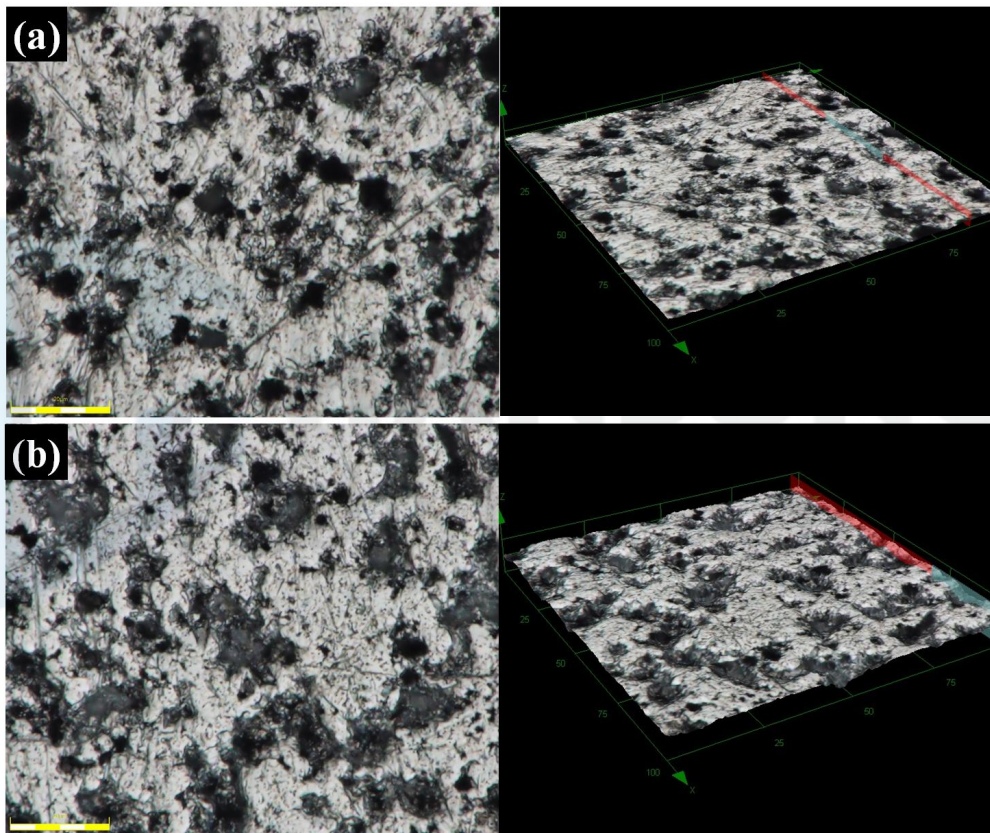
5.2.1.1 알루미늄 집전체의 물리적 변화

EDLC내 알루미늄 집전체의 열화 과정을 이해하기 위하여, 고온 부하 테스트 중에 있는 표준 셀을 매 500 시간 마다 분해하여 상용 고순도 집전체의 표면 변화를 관찰하였다.



[그림 5-5] 고온 부하 테스트 경과 시간에 따른 상용 고순도 집전체 표면의 2D 및 3D 사진 ($\times 2774$): (a) 테스트 실시 전, (b) 500 시간 경과 후.

[그림 5-5]는 고온 부하 테스트 실시전과 500 시간 경과 후, [그림 5-6]는 고온 부하 테스트 1000, 1500 시간 경과 후 각각의 상용 고순도 집전체의 표면 사진이다. 고온 부하 테스트 시간이 경과될수록 상용 고순도 집전체의 표면 부식이 점점 더 확대 진행되어져 간 것을 확인할 수 있었고, 테스트 1,000 시간 경과 후의 사진인 [그림 5-6]에서는 넓고 깊어진 부식 피트들이 육안으로도 뚜렷하게 관찰되었다.

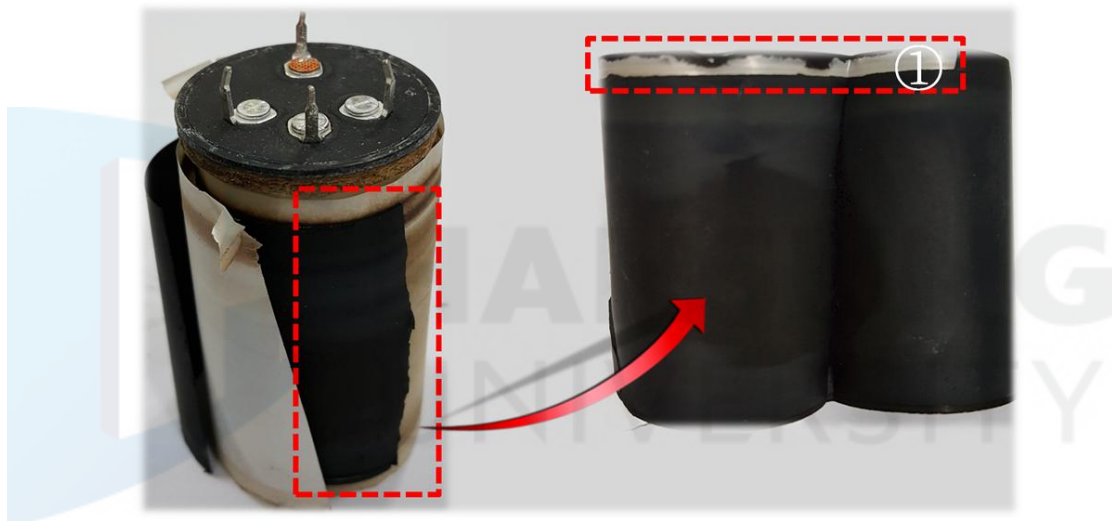


[그림 5-6] 고온 부하 테스트 경과 시간에 따른 상용 고순도 집전체 표면의 2D 및 3D 사진 ($\times 2774$): (a) 1000 시간 경과 후, (b) 1500 시간 경과 후.

고온 부하 테스트 전 상용 고순도 집전체의 부식 피트는 대략 폭이 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 이고, 깊이는 약 $0.5 \mu\text{m}$ 로 측정되었지만, 테스트가 1000 시간 경과된 후

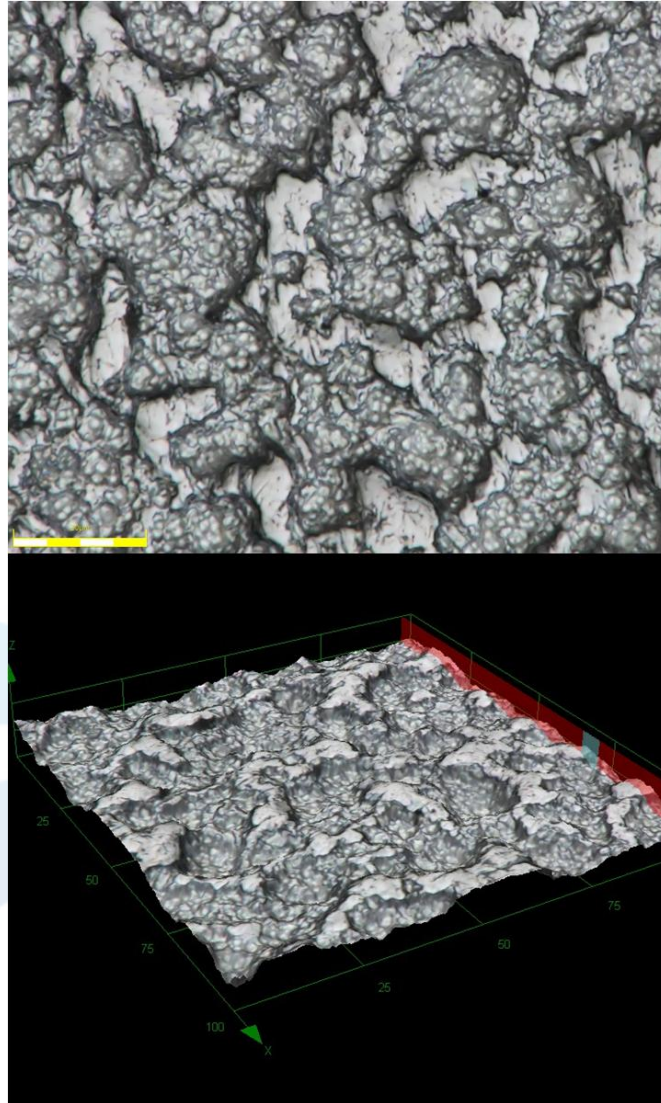
에는 폭과 깊이가 각각 최대 9 μm 와 1.3 μm 까지 확대되었으며, 1500시간 후에는 폭과 깊이가 각각 최대 16 μm 와 3.0 μm 로 측정되어 테스트 전에 비해 폭 533 %, 깊이 600 %의 부식 피트 확장이 발생하였다.

특히 1,500 시간 이후 용기 개방이 발생한 셀에서 구한 전극의 최외각 바깥쪽은 전극의 다른 부분과는 다르게, 가볍게 건드리기만 하여도 전극 활물질 층이 알루미늄 집전체로부터 대단히 쉽게 모두 떨어져 나가버렸으며, 떨어져 나간 전극 활물질 층 아래에 있던 상용 고순도 집전체의 표면은 [그림 5-7]의 ① 지점에서 보이는 것과 같이 하얗게 모습을 드러냈다.



[그림 5-7] 고온 부하 테스트 1500 시간 경과 후 분해된 셀과 셀 내부의 전극 사진.

[그림 5-7] ① 지점의 상용 고순도 집전체 표면을 3D 측정 현미경으로 관찰한 결과 [그림 5-8]에서 보이는 것과 같이 전극 활물질 층이 붙어 있기 어려울 만큼 대단히 심각한 부식이 관찰되었다. 측정된 부식 피트의 폭은 최대 52 μm , 깊이는 최대 5 μm 로 측정되었고, 고온 부하 테스트 전의 상용 고순도 집전체 부식 피트에 비해 폭은 1733 % 그리고 깊이는 1000 %에 이르는 부식 피트의 확장이 각각 발생하였다.

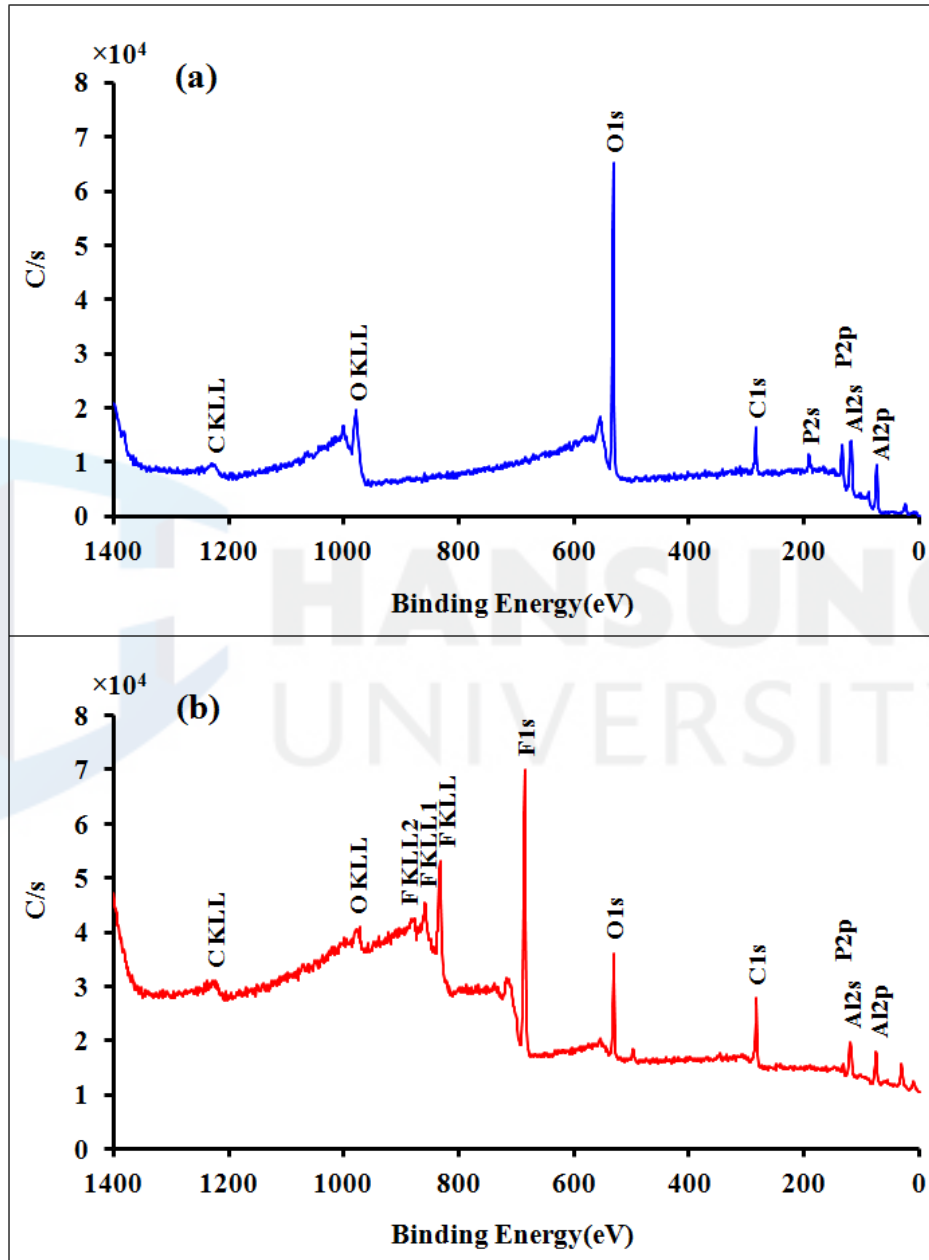


[그림 5-8] [그림 5-7] ① 지점에 대한 2D 및 3D 현미경 사진 ($\times 2774$).

5.2.1.2 알루미늄 집전체의 화학적 변화

알루미늄 집전체 부식의 원인을 조사하기 위하여, 전극으로 만들어지기 전 전해액에 의한 부식 반응이 전혀 발생하지 않은 상용 고순도 집전체 (이하 미 부식 집전체)와 고온 부하 테스트 후 전해액에 의해 부식이 발생한 상용

고순도 집전체 (이하 부식 집전체)의 표면에 대하여 XPS 탐사 (survey) 분석을 실시하였다.



[그림 5-9] 고온 부하 테스트 실시 전후의 상용 고순도 집전체의 표면 XPS 탐사 스펙트럼: (a) 미 부식 집전체, (b) 부식 집전체.

[그림 5-9]의 (a)는 미 부식 집전체 표면에 대한 화학 성분을 탐사한 스펙트럼이고, [그림 5-9]의 (b)는 부식 집전체 표면에 대한 화학 성분을 탐사한 스펙트럼이다. 그리고 [표 5-1]은 이 둘의 스펙트럼에서 나타난 화학 성분들의 검출 신호 강도 (Intensity)이다.

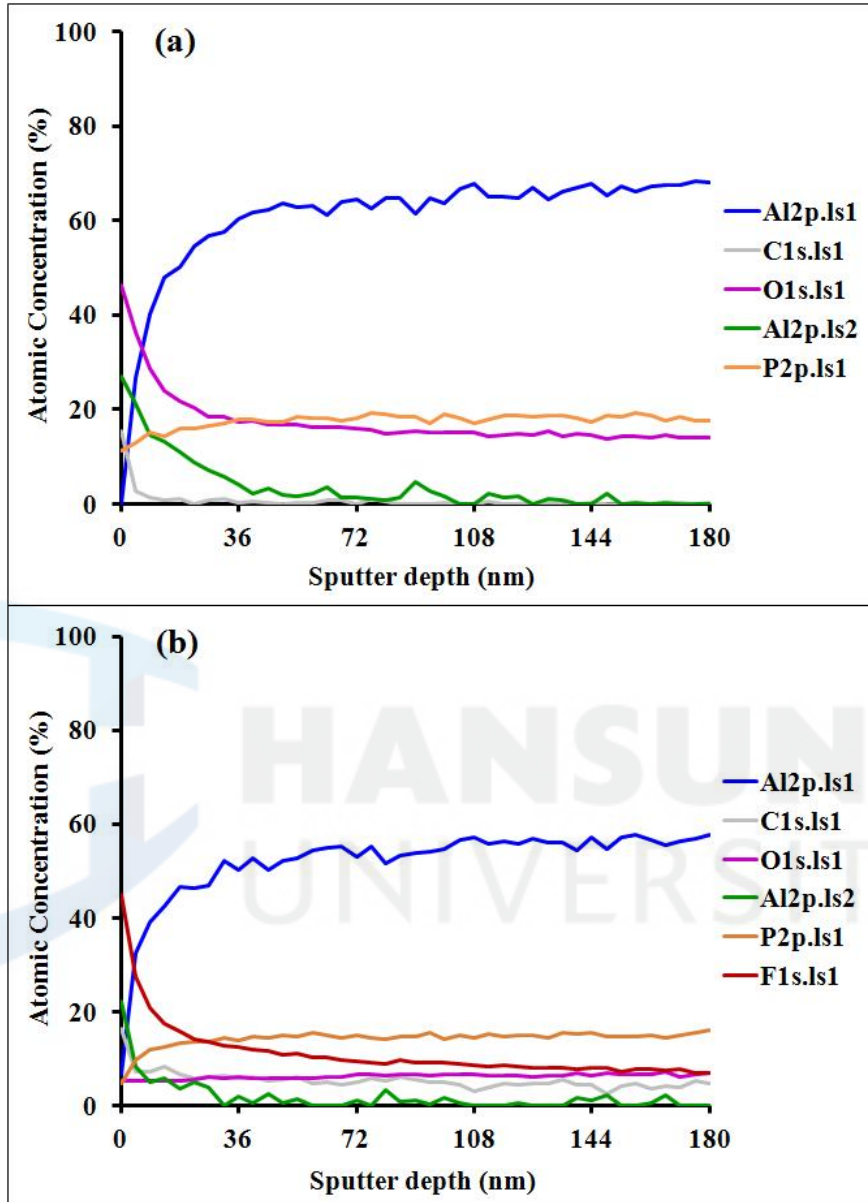
[표 5-1] [그림 5-9]에서 검출된 원소들의 Intensity (단위 : C/s).

구분	Al	O	F	C	P
미 부식 집전체	5901.59	27802.66	0.00	5089.88	4471.64
부식 집전체	4456.49	9746.94	32913.48	7202.55	948.39

미 부식 집전체 표면을 탐사한 결과인 [그림 5-9]의 (a)에서는 Al, P, C, O와 같은 화학 성분들이 검출되었고, 부식 집전체 표면을 탐사한 결과인 [그림 5-9] (b)에서는 Al, P, C, O, F가 검출되었다. 이 결과에서 특징적인 것은 [그림 5-9]의 (a)에서는 발견되지 않았던 F1s피크가 [그림 5-9]의 (b)에서는 매우 강한 강도로 검출되었고, [그림 5-9]의 (a)에서는 매우 강한 강도를 보였던 O1s 피크가 [그림 5-9]의 (b)에서는 대폭 감소되었다는 것이다.

[표 5-2] XPS 깊이 스펙트럼에서의 집전체 최상위 표면에 대한 원자들에 대한 질량 구성 비율 (%).

구분	Al	O	F	C	P
미 부식 집전체	27.05	46.22	0.00	15.50	11.23
부식 집전체	28.71	5.22	45.00	16.43	4.63



[그림 5-10] 미 부식 및 부식 집전체의 표면 XPS 깊이 프로파일 (depth profile): (a) 미 부식 집전체, (b) 부식 집전체.

XPS 탐사 스펙트럼에서 검출된 원소들 각각에 대하여 최상위 표면에서 부터 1회 당 4.5 nm 씩 깊이 방향으로 들어가면서 180 nm 까지 그들의 분 포를 분석하였다. [표 5-2]는 미 부식과 부식 집전체의 XPS 깊이 프로파일

(depth profile)에 대한 최상위 표면의 원자 질량 구성 비율이고, [그림 5-10]는 미 부식과 부식 집전체의 표면에 대한 XPS 깊이 프로파일 (depth profile)이다.

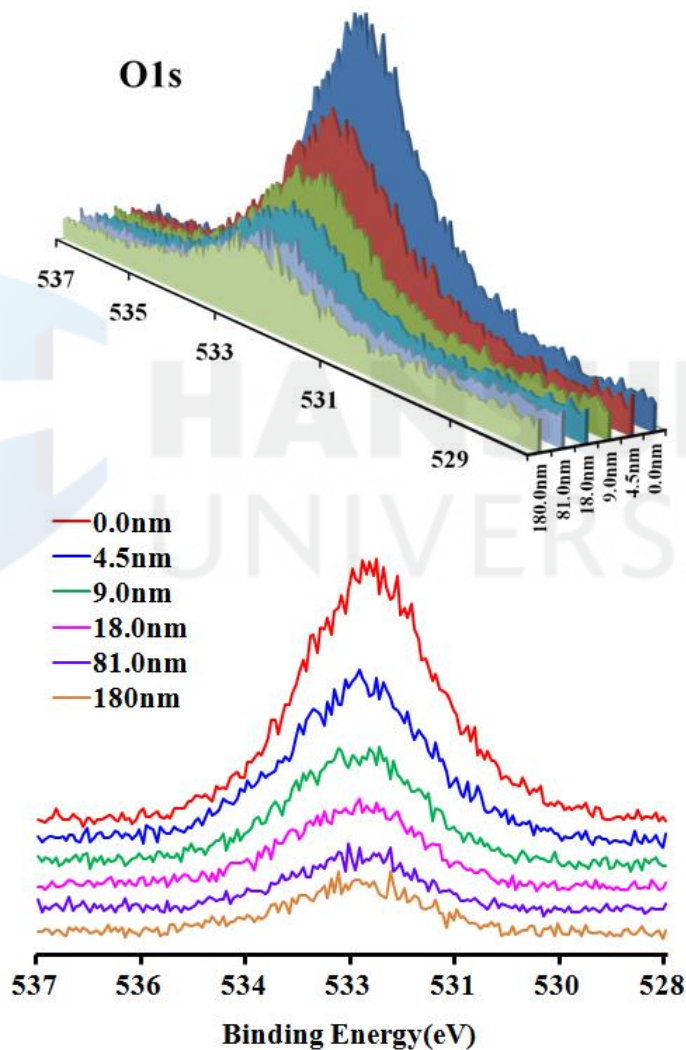
[표 5-2]에서 미 부식 집전체의 최상위 표면에 대한 원자 구성비를 보면 Al이 27.05 %, O가 46.22 %로 분석되어 표면을 구성하고 있는 대부분의 원자가 Al과 O인 것으로 나타났으나, 부식 집전체의 최상위 표면에 대한 원자 구성비를 보면 Al가 28.71 %, O가 5.22 %로 분석되어 가장 높은 비율을 차지하고 있었던 O의 비율이 대폭 감소하였음을 보여주었다. 그리고 미 부식 집전체에서는 검출되지 않았던 F 성분이 부식 집전체에서는 45.00 %를 점유하고 있는 것으로 분석되어 Al과 함께 최상위 표면의 대부분을 차지하고 있는 것으로 나타나 XPS 탐사 스펙트럼과 일치하는 결과를 보였다.

XPS 깊이 프로파일인 [그림 5-10]에서는 미 부식과 부식 집전체 모두의 최상위 표면에서 알루미늄 메탈을 나타내는 Al2p._{1s1}이 전혀 검출되지 않았으나 이후 약 36 nm 정도의 깊이까지 안으로 들어갈수록 급격히 증가하는 모습을 유사하게 보여주어 Al2p._{1s1}의 프로파일에서는 미 부식과 부식 집전체의 차이가 나타나지 않았다. 그러나 O1s의 프로파일에서는 미 부식과 부식 집전체 사이에서 커다란 차이를 보였는데, 미 부식 집전체의 O1s의 프로파일은 O의 구성비가 최상위 표면에서 최댓값을 보인 후 약 36 nm 정도의 깊이까지 급격하게 감소해 갔으나 부식 집전체의 O1s의 프로파일에서는 거의 변화 없이 비슷한 수준을 유지하고 있는 모습을 보였다. 또한 미 부식 집전체에서는 나타나지 않았던 F1s 프로파일의 경우에도 부식 집전체의 표면에서 최댓값을 보이며 깊이 약 36 nm 정도 까지 급격하게 감소하였다가 완만해지는 모습을 보여주었다.

이러한 XPS 깊이 프로파일 결과를 보면, 미 부식 집전체 내부는 [O]/[Al]의 조성비가 낮은 알루미늄 메탈의 형태로 대부분 구성되어 있었으나, 표면으로 올라 갈수록 [O]/[Al]의 조성비가 높아지며 알루미늄 메탈이 Al-O의 형태로 변화하였음을 나타내고 있고, 부식 집전체는 [O]/[Al] 조성비의 차이가 거의 없이 일정하게 낮은 반면 [F]/[Al]의 조성비는 표면으로 올라 갈수록 급격히 상승하는 모습을 보이고 있어서, 알루미늄 메탈의 형태로 대부분 구성되었던 Al이 표면으로 올라 갈수록 [F]/[Al]의 조성비가 높아지며 Al-F의 형태로 변

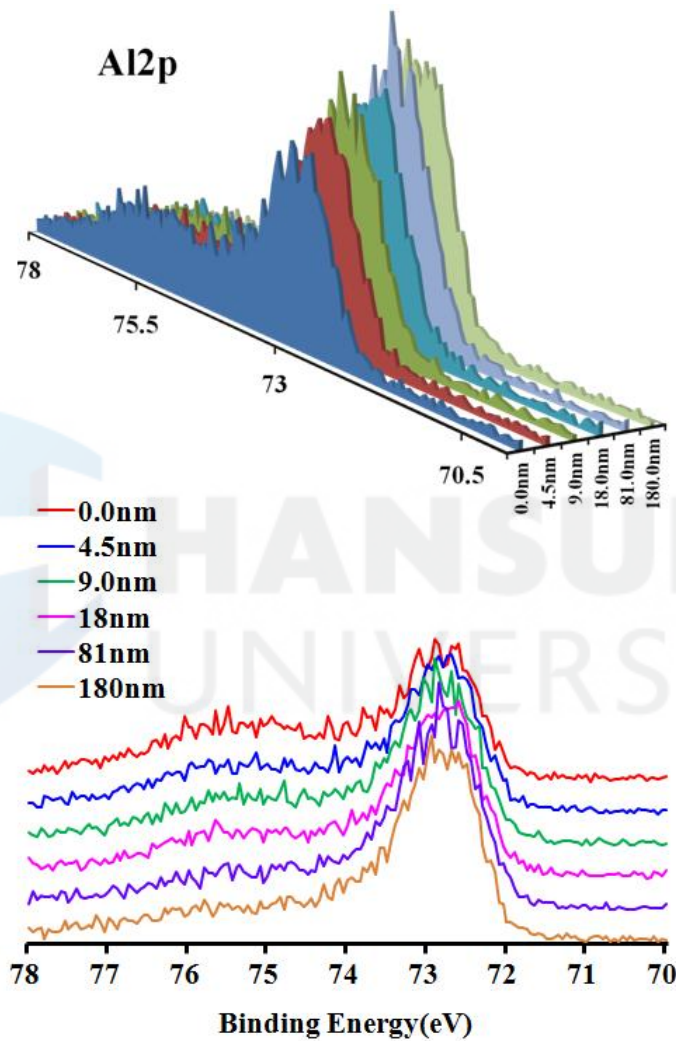
화하였음을 나타내고 있다.

알루미늄 집전체 표면을 구성하고 있는 화학 성분들의 보다 자세한 결합 형태를 조사하기 위하여, 각 성분마다의 개별 XPS 깊이 스펙트럼을 분석하였다. [그림 5-11]과 [그림 5-12]는 미 부식 집전체의 O1s와 Al2p 각각에 대한 XPS의 깊이 스펙트럼이다.



[그림 5-11] 미 부식 집전체의 O1s에 대한 XPS의 3D 및 2D 스펙트럼: 위 3D, 아래 2D.

[그림 5-11]에서 O1s 스펙트럼은 분석된 전체의 두께에 걸쳐 약 532.4 eV의 결합에너지를 갖는 하나의 피크가 관찰되었으며, 미 부식 집전체의 내부로 들어갈수록 이 피크의 강도는 약해지는 것으로 나타났다.



[그림 5-12] 미 부식 집전체의 Al2p에 대한 XPS의 3D 및 2D 스펙트럼: 위 3D, 아래 2D.

[그림 5-12]에서 Al2p 스펙트럼은 72.8 eV와 75.2 eV 근처에서 각각 두 개의 피크를 보여주고 있으며, 두 피크 중에서 낮은 결합 에너지 쪽의 피크는

알루미늄 메탈 피크이고, 높은 결합 에너지 쪽의 피크는 Al-O의 결합 형태를 이루고 있는 Al의 결합 에너지 피크이다. 높은 결합에너지 쪽의 피크는 표면에서 내부로 들어갈수록 사라져 갔으나, 알루미늄 메탈을 나타내는 낮은 결합 에너지 쪽의 피크는 오히려 표면에서 내부로 들어갈수록 강도가 더욱 세지는 것으로 나타났다. 이러한 결과들은 미 부식 집전체의 표면은 대체로 Al-O 형태의 결합을 이루고 있기 때문에 표면에서는 강한 O1s 피크와 75.2 eV 근처의 Al2p 피크가 함께 관찰되지만 내부로 들어갈수록 알루미늄 메탈로만 구성되어 있는 이유로 O1s 피크와 75.2 eV 근처의 Al2p 피크가 함께 사라져가는 추세를 보이고, 반면에 알루미늄 메탈 피크인 72.8 eV 근처의 Al2p의 피크 강도는 점점 강해지는 결과를 보이는 것으로서 [그림 5-10] (a)에서 나타난 결과와 잘 일치한다.

[그림 5-13]은 미 부식 집전체의 O1s와 Al2p의 표면 스펙트럼에 대한 피팅 (fitting) 분석 결과 곡선이다. O1s 표면 스펙트럼의 피팅 분석 결과 결합 에너지가 531.9 eV인 위치와 532.9 eV인 위치에서 두 개의 피크가 각각 분석되었다. 531.9 eV에서 관찰된 피크는 옥사이드 (oxide) 형태의 알루미늄 산화물인 Al_2O_3 에 대한 O1s 피크이고, 532.9 eV에서 관찰된 피크는 알루미늄 수화물 (aluminum hydroxide) 형태인 $Al(OH)_3$ 또는 $AlO(OH)$ 또는 $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 등의 결합 에너지와 관련된 피크이다.¹³⁰⁾¹³¹⁾¹³²⁾

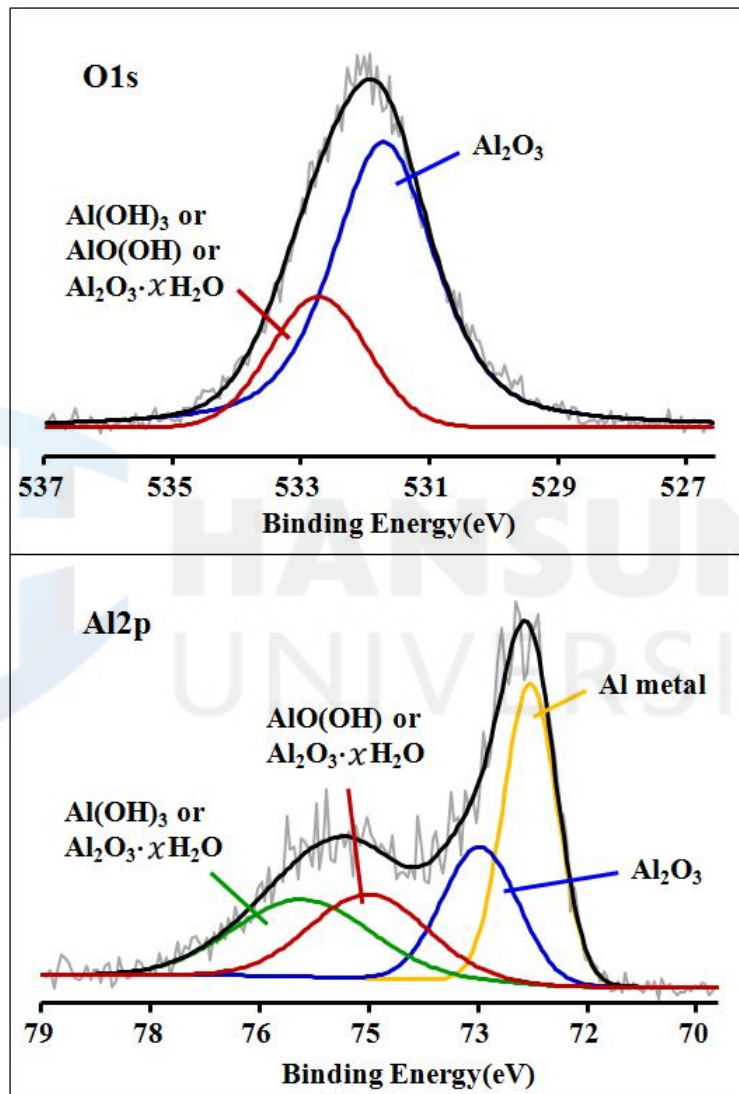
Al2p 표면 스펙트럼의 피팅 분석 결과 결합에너지가 72.7 eV, 73.4 eV, 74.9 eV, 그리고 75.8 eV 위치에서 네 개의 피크가 각각 분석되었다. 72.7 eV에서 관찰된 피크는 전형적인 알루미늄 메탈에서 보이는 결합에너지 피크이며, 73.4 eV에서 관찰된 피크는 알루미늄 산화물인 Al_2O_3 의 결합에너지 피크이고, 74.9 eV에서 관찰된 피크는 알루미늄 수화물인 옥시 수산화알루미늄 [aluminum oxyhydroxide, $AlO(OH)$]와 [O]/[Al]의 원자 비율이 2.0 내외의 $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 과 같은 기타 알루미늄 수화물들의 결합 에너지 피크, 마지막으로

130) Kanamura, K., et al. (2002). op. cit., p.A185-A194.

131) Strohmeier, B. R. (1989). "Surface characterization of aluminum foil annealed in the presence of ammonium fluoborate". 『Applied surface science』, 40(3): 249-263.

132) Lopez, S., et al. (1998). "Acid-Base Properties of Passive Films on Aluminum II. An X-Ray Photoelectron Spectroscopy and X-Ray Absorption Near Edge Structure Study". 『Journal of the Electrochemical Society』, 145(3): 829-834.

로 75.8 eV에서 관찰된 피크는 수산화알루미늄 [aluminum trihydroxide, $\text{Al}(\text{OH})_3$]과 $[\text{O}]/[\text{Al}]$ 의 원자 비율이 3.0 내외의 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 다양한 알루미늄 수화물들의 결합에너지 피크이다.



[그림 5-13] 미 부식 집전체의 O1s와 Al2p의 표면 스펙트럼에 대한 피팅 (fitting) 분석 결과.

알루미늄 산화물의 2p 스펙트럼에서 결합에너지 위치의 이동은 알루미늄

산화막의 두께와 성장과정에 의해 2.6 ~ 3.7 eV 범위 내에서 다양하게 나타난다.¹³³⁾¹³⁴⁾ O와 Al의 원자 비율에 따라서 나타나는 알루미늄 수화물의 형태는 매우 다양하며, Al2p 피크만으로는 이들의 산화 상태에 따른 결합에너지의 구분이 쉽지 않다. 하지만 수분이 존재하는 환경에서 [O]/[Al]의 원자 비율이 1.5 근처인 Al₂O₃의 피크는 수화물의 비율이 증가함에 따라 [O]/[Al]의 원자 비율이 각각 2.0과 3.0인 AlO(OH) 또는 Al(OH)₃에 해당하는 높은 결합에너지 위치로 피크의 이동이 일어난다.¹³⁵⁾

이상과 같은 미 부식 집전체의 O1s와 Al2p의 XPS 깊이 스펙트럼 그리고 표면 스펙트럼 피팅 분석 결과들은 미 부식 집전체의 표면이 일반적인 대기 조건에서 형성된 알루미늄 표면과 유사하게 알루미늄 메탈 위에 알루미늄 산화물 층과 알루미늄 수산화물 층이 혼재되어 존재하고 있다는 것을 보여주었다.

미 부식 집전체와의 차이 비교를 위하여 부식 집전체에 대한 O1s와 Al2p 그리고 F1s에 대한 XPS 깊이 스펙트럼과 표면 스펙트럼에 대한 피팅 분석을 실시하였다. [그림 5-14]와 [그림 5-15]는 부식 집전체의 O1s와 Al2p 각각에 대한 XPS의 깊이 스펙트럼이고, [그림 5-16]은 부식 집전체의 F1s에 대한 XPS의 깊이 스펙트럼이다. 먼저 부식 집전체의 O1s의 스펙트럼인 [그림 5-14]를 보면 분석된 전체 두께에 걸쳐서 검출된 신호의 강도가 미 부식 집전체에서 보였던 것과는 다르게 현저히 낮아진 것을 확인할 수 있었으며, 매우 약한 하나의 피크가 관찰되었다.

Al2p의 스펙트럼인 [그림 5-15]에서는 두 개의 피크가 관찰되었다. 하나는 약 72.8 eV 근처에서 관찰된 알루미늄 메탈 피크이고, 다른 하나는 Al-O의 결합 형태를 이루고 있는 Al의 결합 에너지 피크이다. 알루미늄 메탈 피크의 신호 강도는 부식 집전체의 내부로 들어갈수록 더욱 강해지는 것으로 나

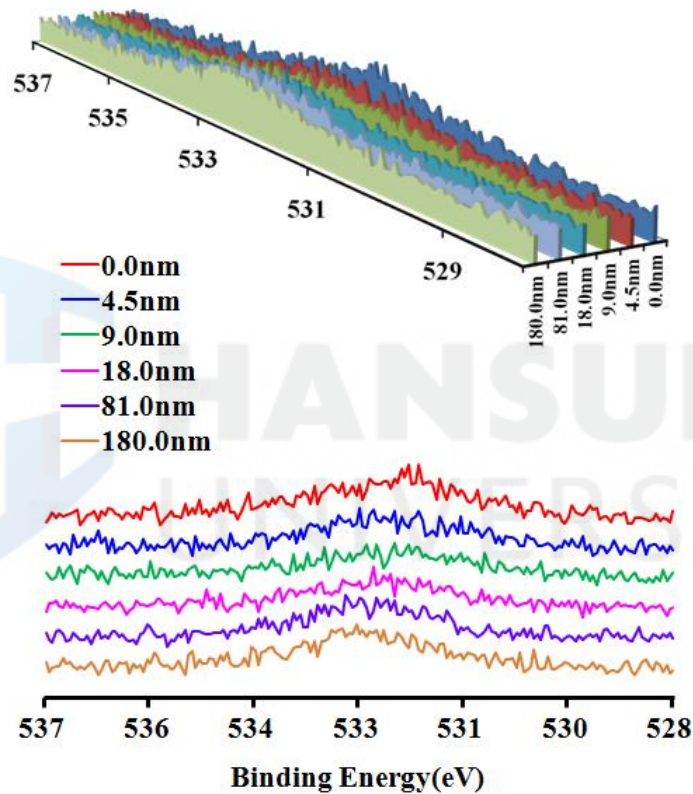
133) Ocal, C., et al. (1985). "An ISS-XPS study on the oxidation of Al (111); identification of stoichiometric and reduced oxide surfaces". 『Surface Science』, 157(1): 233-243.

134) Pashutski, A., et al. (1989). "Low temperature XPS and AES studies of O₂ adsorption on Al (100)". 『Surface Science』, 208(3): L91-L97.

135) Textor, M., et al. (1983). "A photo-electron and secondary ion mass spectrometric study of the chemical composition of thermal oxide layers on technically pure aluminium". 『Corrosion Science』, 23(1): 41-53.

타났으며, Al-O의 결합 형태를 이루고 있는 Al의 결합 에너지 피크는 내부로 들어갈수록 강도가 약해지면서 완전히 사라졌고, 이러한 경향성은 미 부식 집전체의 Al2p의 스펙트럼과 유사하였다.

O1s

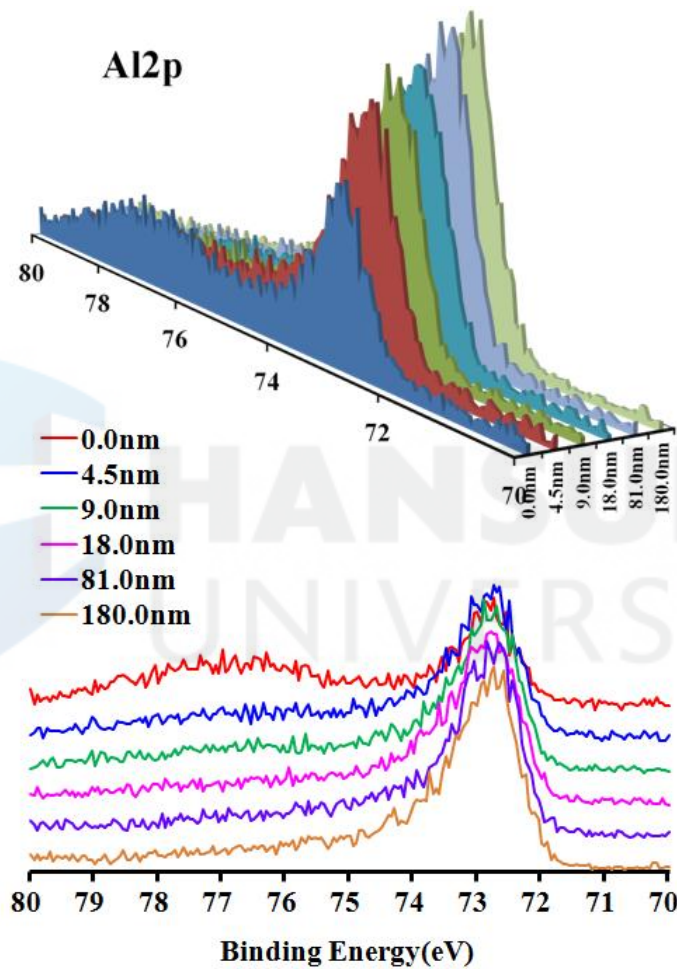


[그림 5-14] 부식 집전체의 O1s에 대한 XPS의 3D 및 2D 스펙트럼: 위 3D, 아래 2D.

F1s의 스펙트럼인 [그림 5-16]에서는 687.5 eV 근처에서 하나의 피크를 보여주고 있으며, 이 또한 부식 집전체의 내부로 들어갈수록 강도가 약해지는 경향을 보였다.

[그림 5-17]은 부식 집전체의 Al2p와 F1s의 표면 스펙트럼에 대한 피팅

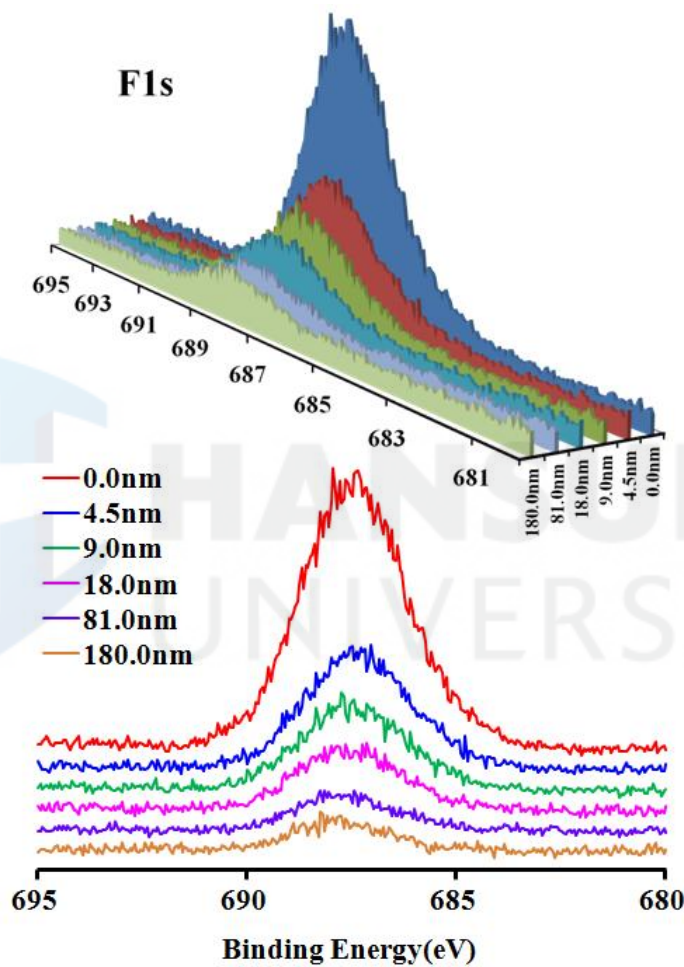
분석 결과 곡선이다. Al2p 표면 스펙트럼의 피팅 분석 결과, 결합에너지가 72.8 eV, 73.4 eV, 74.9 eV 그리고 76.3 eV 위치에서 네 개의 피크가 각각 분석되었으며, 미 부식 집전체의 Al2p 표면 스펙트럼의 피팅 분석에서는 나타나지 않았던 77.9 eV 위치에서 다섯 번째의 피크가 추가로 분석되었다.



[그림 5-15] 부식 집전체의 Al₂p에 대한 XPS의 3D 및 2D 스펙트럼: 위 3D, 아래 2D.

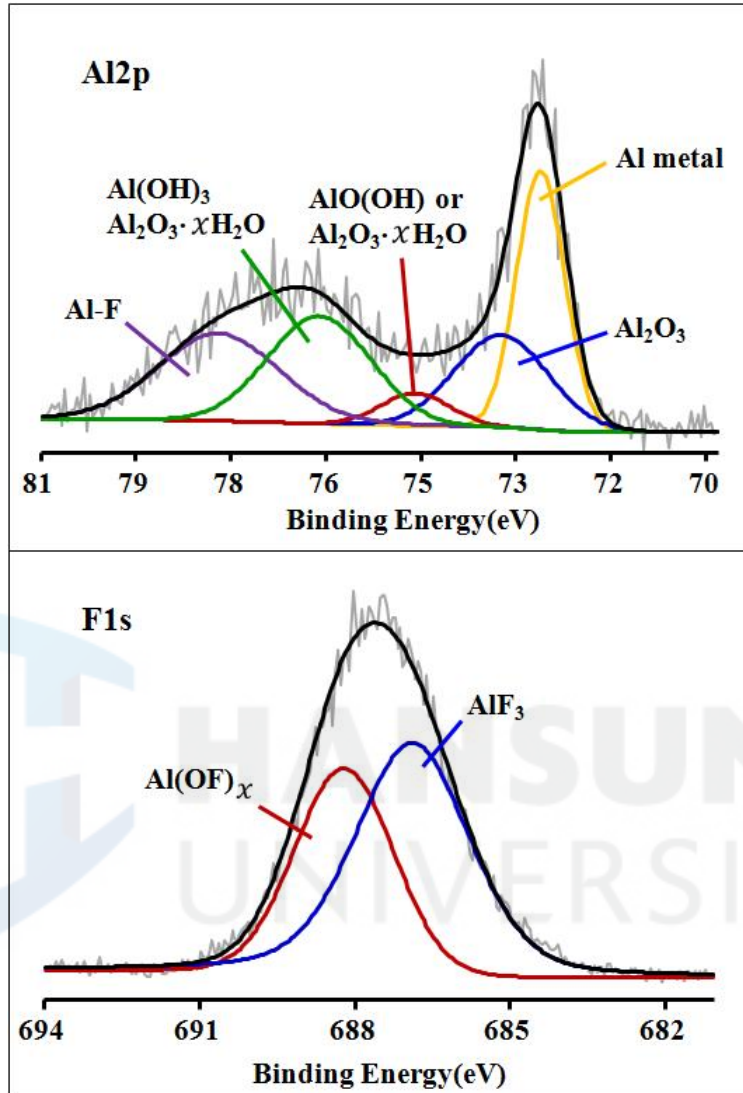
이들 피크는 [그림 5-13]에서와 같이 72.8 eV에서 관찰된 피크는 알루미늄 메탈 피크이며, 73.4 eV에서 관찰된 피크는 Al₂O₃ 피크이고, 74.9 eV에서

관찰된 피크는 $\text{AlO}(\text{OH})$ 또는 $[\text{O}]/[\text{Al}]$ 의 원자 비율이 2.0 내외의 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 과 같은 기타 알루미늄 수화물들의 결합 에너지 피크, 그리고 76.3 eV에서 관찰된 피크는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 과 $[\text{O}]/[\text{Al}]$ 의 원자 비율이 3.0 내외의 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 기타 알루미늄 수화물들의 결합 에너지 피크이다.



[그림 5-16] 부식 집전체의 F1s에 대한 XPS의 3D 및 2D 스펙트럼: 위 3D, 아래 2D.

마지막으로 부식 집전체에서만 관찰된 77.9 eV 결합 에너지 위치의 피크는 Al과 F가 결합되어 있는 형태와 관련된 피크이다.¹³⁶⁾¹³⁷⁾



[그림 5-17] 부식 집전체의 Al₂p와 F1s의 표면 스펙트럼에 대한 피팅 (fitting) 분석 결과.

부식 집전체에서만 발견된 Al-F의 결합 형태를 보다 자세하게 알아보기 위하여, 관찰된 F1s 깊이 스펙트럼에 대한 피팅 분석을 실시하였다. 그 결과

136) Kalantary, M. R., et al. (1992). "A model for the mechanism of nickel fluoride cold sealing of anodized aluminium". 『Journal of applied electrochemistry』, 22(3): 268-276.

137) Bittner, A. M., et al. (2012). op. cit., p.272.

686.8 eV와 688.1 eV의 위치에서 각각의 피크가 분석되었다. 686.8 eV에서 관찰된 피크는 AlF_3 피크이며, 688.1 eV에서 관찰된 피크는 $\text{Al}(\text{OF})_\chi$ 피크이다.¹³⁸⁾ 미 부식 집전체의 O1s와 Al2p, 그리고 F1s의 XPS 깊이 스펙트럼 그리고 표면 스펙트럼 피팅 분석 결과들은 부식 집전체의 표면이 Al-O의 형태에서 Al-F의 형태의 변화되어 갔음을 보여주었으며, 보다 자세하게는 Al-F 형태의 산화막이 AlF_3 와 $\text{Al}(\text{OF})_\chi$ 의 알루미늄 산화 형태로 나뉘어 존재하는 것으로 나타났다.

이상과 같이 전극으로 만들어지기 전 전해액에 의한 부식 반응이 전혀 발생하지 않은 상용 고순도 집전체인 미 부식 집전체와 고온 부하 테스트 후 전해액에 의해 부식이 발생한 상용 고순도 집전체인 부식 집전체의 표면에 대한 XPS 분석 결과를 종합하면, 미 부식 집전체의 경우 알루미늄 메탈 위에 알루미늄 산화물 층과 알루미늄 수산화물 층이 혼재되어 존재하는 일반적인 대기 조건에서 형성된 알루미늄 표면과 같은 형태를 보였으나, 전해액과의 사이에서 전기화학적 부식 반응이 진행되었던 부식 집전체의 경우에는 이 부식 반응에 F^- 음이온이 관여를 하였으며, 이 부식 반응이 진행됨에 따라 Al-O 형태의 산화막이 Al-F 형태의 산화막으로 전환되어 미 부식 집전체의 표면을 덮고 있던 단순한 부동태 산화막이 불소를 함유한 이질적인 부동태 산화막으로 변화되었다고 할 수 있다.

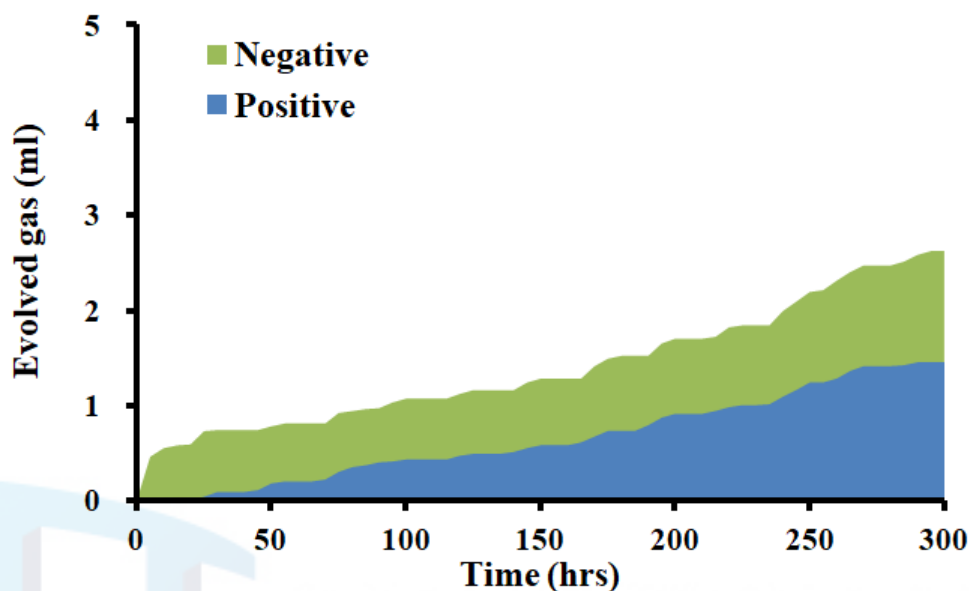
5.2.2 가스 생성에 미치는 알루미늄 집전체의 영향

5.2.2.1 알루미늄 집전체에 따른 가스 생성량의 차이

알루미늄 집전체의 부식이 가스 생성에 미치는 영향을 분석하고 본 논문의 4장에서 살펴본 EDLC 전해액내 알루미늄 집전체의 전기화학적 특성에 관한 연구 결과를 바탕으로 알루미늄 집전체의 용량과 순도 그리고 내전압에 따라 EDLC 셀 내부에서 발생하는 가스의 양이 달라질 수 있다고 한 예측 대하여 가스 발생 실험을 통한 실증 분석을 실시하였다. 가스 발생 실험은 아

138) Strohmeyer, B. R. (1989). op. cit., p.258-259.

래와 같이 설계하여 진행하였다.



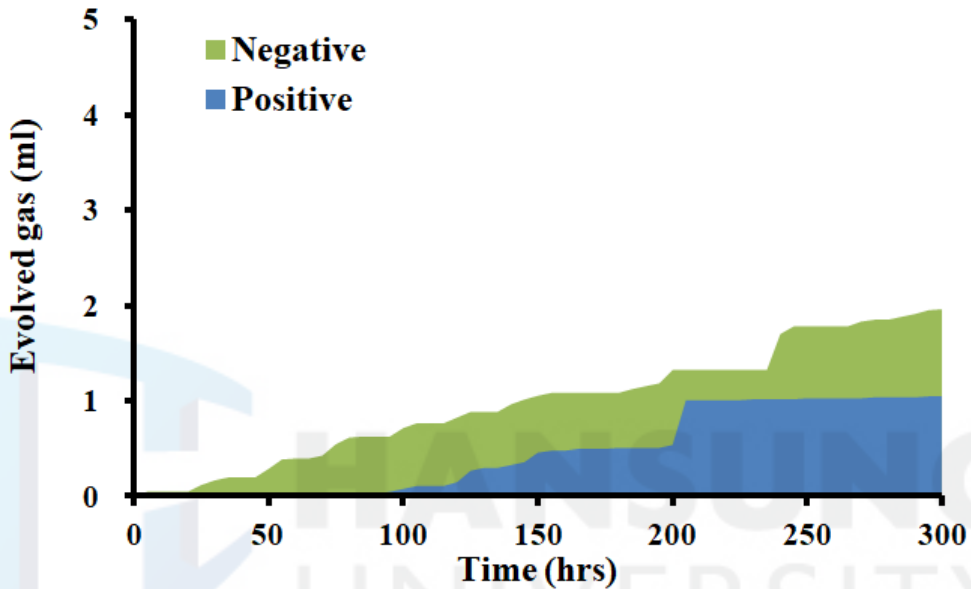
[그림 5-18] 상용 고순도 집전체를 사용한 전극으로 제작된 표준 가스 분석 셀의 시간에 따른 누적 가스 발생량.

1) 상용 고순도 집전체를 사용한 전극으로 표준 가스 분석 셀을 만들고 양극과 음극에서 각각 발생하는 가스의 양을 측정하여 기준으로 삼는다.

2) 동일한 알루미늄 순도를 갖으며, 용량만 낮은 저용량 고순도 집전체를 사용한 전극으로 가스 분석 셀을 만들고 양극과 음극에서 각각 발생하는 가스의 양을 측정한 후 기준과 비교하여, 알루미늄 집전체 표면적의 차이가 셀 내부에서의 가스 발생량에 미치는 영향을 살펴보고, 알루미늄 집전체와 전해액간의 전기화학적 반응이 셀 전체의 가스 발생량에 미치는 영향의 유무를 확인한다.

3) 저순도 에칭박을 집전체로서 사용한 전극으로 가스 분석 셀을 만들고 양극과 음극에서 각각 발생하는 가스의 양을 측정한 후 기준과 비교하여, 알루미늄 집전체의 순도 차이가 셀 내부의 가스 발생량에 미치는 영향을 평가한다.

4) 저순도 에칭박에 화성을 실시하여 제작된 저순도 화성박을 집전체로서 사용한 전극으로 가스 분석 셀을 만들고 양극과 음극에서 각각 발생하는 가스의 양을 측정 한 후 기준 및 3)과 비교하여, 알루미늄 집전체의 화성 처리가 셀 내부의 가스 발생량에 미치는 영향을 평가한다.

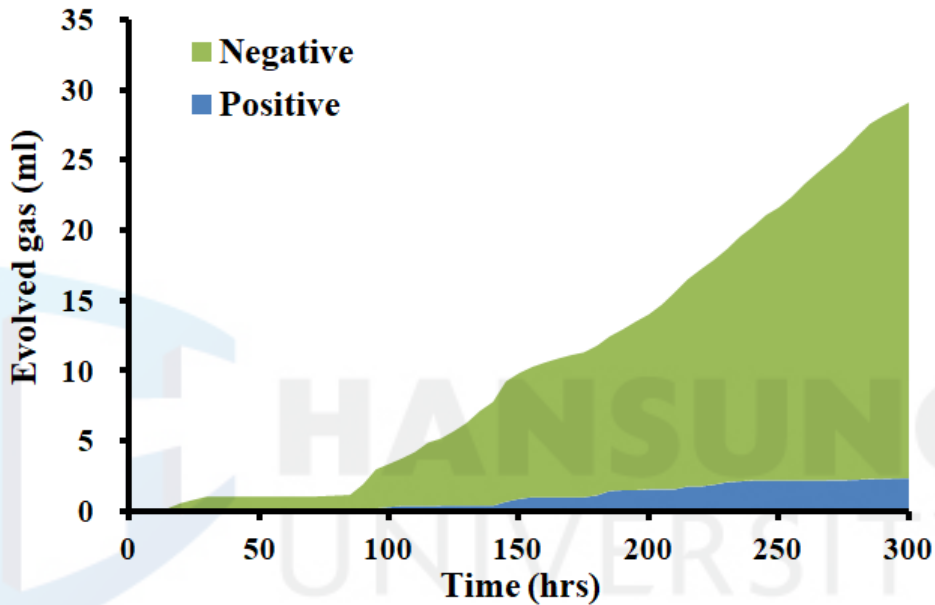


[그림 5-19] 저용량 고순도 집전체를 사용한 전극으로 제작된 가스 분석 셀의 시간에 따른 누적 가스 발생량.

[그림 5-18]은 상용 고순도 집전체를 사용한 전극으로 제작된 표준 가스 분석 셀의 가스 발생 실험 결과에 대한 그래프이다. 상용 고순도 집전체를 사용한 전극으로 제작된 셀 내에서 발생한 가스의 양은 양극 1.45 ml, 음극 2.87 ml로 각각 측정되어 음극에서 발생한 가스의 양이 양극에서 발생한 것보다 더 많은 것으로 나타났으며, 양극에서 발생한 가스의 양과 음극에서 발생한 가스의 양을 합친 셀 내부에서 발생한 가스의 총량은 4.32 ml로 계산되었다.

[그림 5-19]는 저용량 고순도 집전체를 사용한 전극으로 제작된 가스 분석 셀의 가스 발생 실험 결과에 대한 그래프이다. 저용량 고순도 집전체를 사

용한 전극으로 제작된 셀 내에서 발생한 가스의 양은 양극 1.04 ml, 음극 1.96 ml로 각각 측정되어 상용 고순도 집전체의 결과와 동일하게 음극에서 발생한 가스의 양이 양극에서 발생한 것 보다 더 많은 것으로 나타났다. 양극에서 발생한 가스의 양과 음극에서 발생한 가스의 양을 합친 셀 내부에서 발생한 가스의 총량은 3.00 ml로 계산되었다.



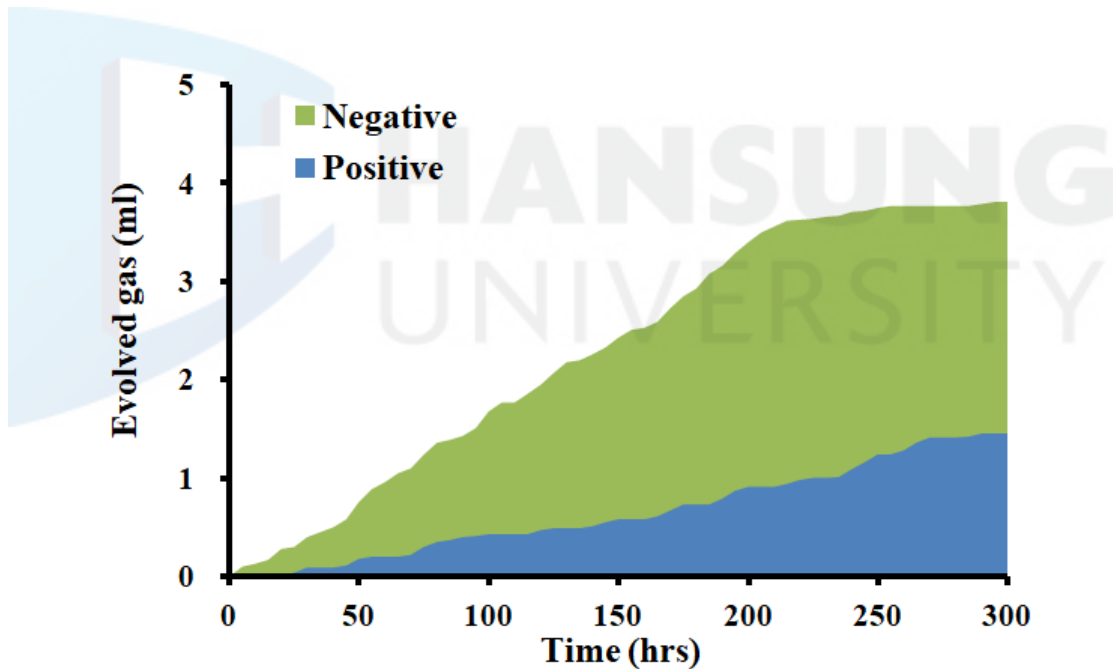
[그림 5-20] 저순도 에칭박을 집전체로 사용한 전극으로 제작된 가스 분석 셀의 시간에 따른 누적 가스 발생량.

저용량 고순도 집전체를 사용한 전극에서 발생한 가스의 총량인 3.00 ml는 상용 고순도 집전체를 사용한 전극에서 발생한 가스의 총량인 4.32 ml와 비교하여 볼 때, 저용량 고순도 집전체를 사용한 전극에서 훨씬 더 적은 가스가 발생하였고, 이 가스 발생량의 차이는 대부분 음극에서 발생한 가스에 의한 것으로 나타났다.

[그림 5-20]은 저순도 에칭박을 집전체로서 사용한 전극으로 제작된 가스 분석 셀의 가스 발생 실험 결과에 대한 그래프이다. 저순도 에칭박을 집전체로 사용한 전극으로 제작된 셀 내에서 발생한 가스의 양은 양극 2.37 ml, 음

극 26.72 ml로 각각 측정되었으며, 양극에서 발생한 가스의 양과 음극에서 발생한 가스의 양을 합친 셀 내부에서 발생한 가스의 총량은 29.09 ml로 계산되었다. 초기 85시간까지는 [그림 5-18]이나 [그림 5-19]에서 나타낸 고순도 집전체들의 가스 발생량 추이와 유사한 모습을 보였지만, 90시간부터 음극에서 발생한 가스량의 급격하게 증가하면서 고순도 집전체들의 가스 발생 추세로 부터 완전히 벗어나는 모습을 보여주었다.

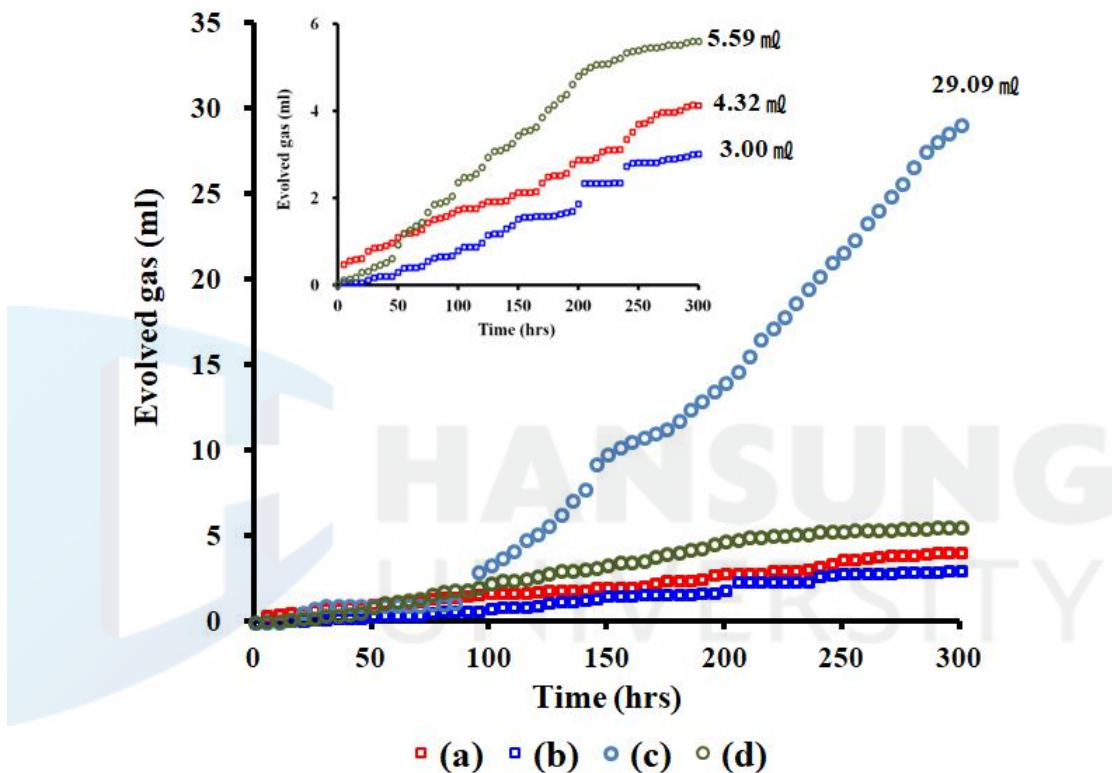
저순도 에칭박을 집전체로 사용한 전극에서 발생한 가스의 총량인 29.09 ml는 상용 고순도 집전체를 사용한 전극에서 발생한 가스의 총량인 4.32 ml와 비교하여 약 6.7배에 이를 만큼 월등히 더 많은 양이며, 이러한 가스 발생량의 차이는 위의 다른 전극에서 보인 결과와 같이 대부분 음극에서 발생한 가스에 의한 것으로 나타났다.



[그림 5-21] 저순도 화성박을 집전체로 사용한 전극으로 제작된 가스 분석 셀의 시간에 따른 누적 가스 발생량.

[그림 5-21]은 저순도 화성박을 집전체로 사용한 전극으로 제작된 가스 분석 셀의 가스 발생 실험 결과에 대한 그래프이다. 저순도 화성박을 집전체

로 사용한 전극으로 제작된 셀 내에서 발생한 가스의 양은 양극 1.78 ml, 음극 3.81 ml로 각각 측정되었으며, 양극에서 발생한 가스의 양과 음극에서 발생한 가스의 양을 합친 셀 내부에서 발생한 가스의 총량은 5.59 ml로 계산되었다.



[그림 5-22] 각기 다른 알루미늄 집전체를 사용한 전극으로 제작된 가스 분석 셀의 시간에 따른 전체 가스 발생량: (a) 상용 고순도 집전체, (b) 저용량 고순도 집전체, (c) 저순도 애칭박, 그리고 (d) 저순도 화성박이며 삽입된 그래프는 저순도 애칭박을 집전체로 사용한 전극의 가스 발생량을 제외한 나머지 전극들의 가스 발생량을 비교한 것.

저순도 화성박을 집전체로 사용한 전극에서 발생한 가스의 총량인 5.59 ml는 저순도 애칭박을 집전체로 사용한 전극에서 발생한 가스의 총량인

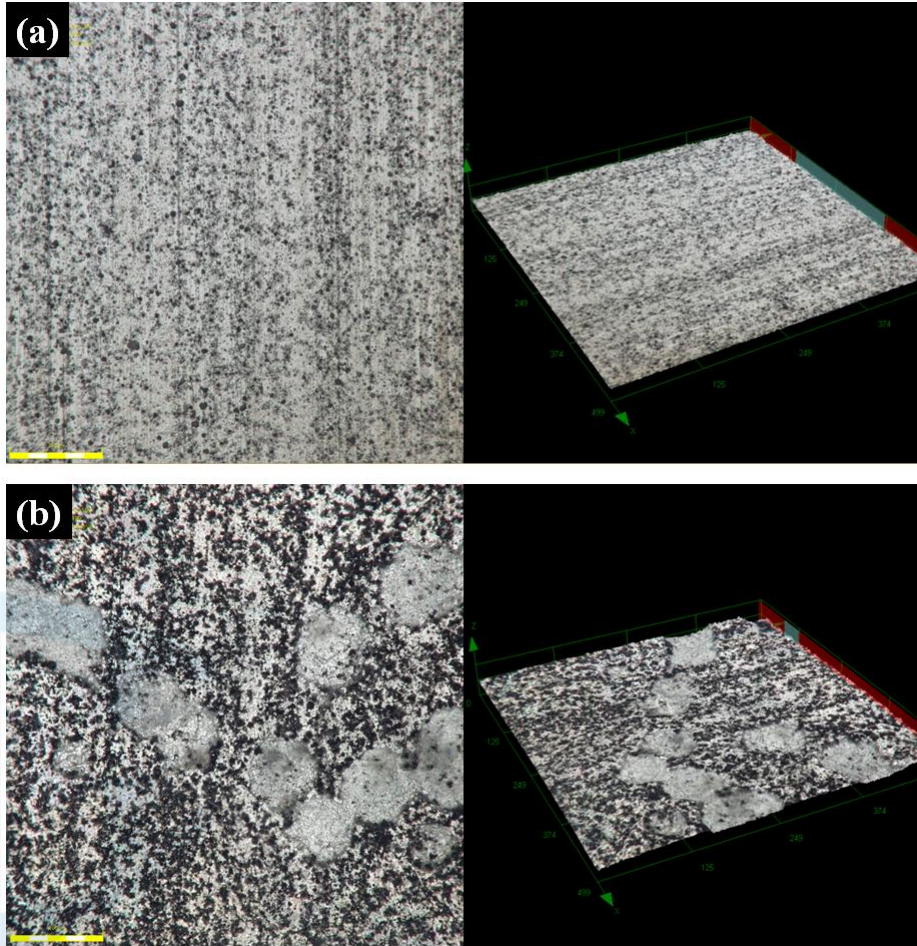
29.09 ml와 비교하여 볼 때, 저순도 화성박을 집전체로 사용한 전극에서 약 80.8 %의 가스의 발생이 저감되었다. 이 가스 발생량 저감의 효과도 다른 전극들에게서 나타난 것과 같이 음극에서 발생한 가스에 의한 것으로 확인되었다.

이상과 같은 결과를 보인 각기 다른 네 가지 전극을 사용한 가스 분석 셀에서 발생한 가스의 총량에 대한 추세를 함께 비교하여 [그림 5-22]에 나타내었다. [그림 5-22]에서 네 가지 전극을 비교해 볼 때, 저순도 에칭박을 집전체로 사용한 전극은 다른 전극들과는 비교가 되지 않을 만큼 큰 차이를 보이면서 29.09 ml로 가장 많은 가스 발생량이 측정되었고, 비슷한 추이를 나타낸 나머지 세 가지 전극들 중에서는 저순도 화성박을 집전체로 사용한 전극이 5.59 ml로 가장 많았고, 나머지 두 전극들의 가스 발생량은 상용 고순도 집전체를 사용한 전극이 4.34 ml, 저용량 고순도 집전체를 사용한 전극이 3.00 ml로 각각 측정되어, 가스의 발생량에 대해 영향을 주는 순서는 저순도 에칭박 > 저순도 화성박 > 상용 고순도 집전체 > 저용량 고순도 집전체의 순으로 나타났다.

지금까지의 가스 실험 결과들은 전극에 사용된 알루미늄 집전체의 용량과 순도와 그리고 내전압의 차이가 셀 내부에서 발생하는 가스의 총량에 영향을 주었으며, 그 영향은 모두 음극으로 부터 발생하는 가스와 관련되어 영향을 주었다는 것을 보여주었다.

5.2.2.2 가스 생성량 차이 발생의 원인

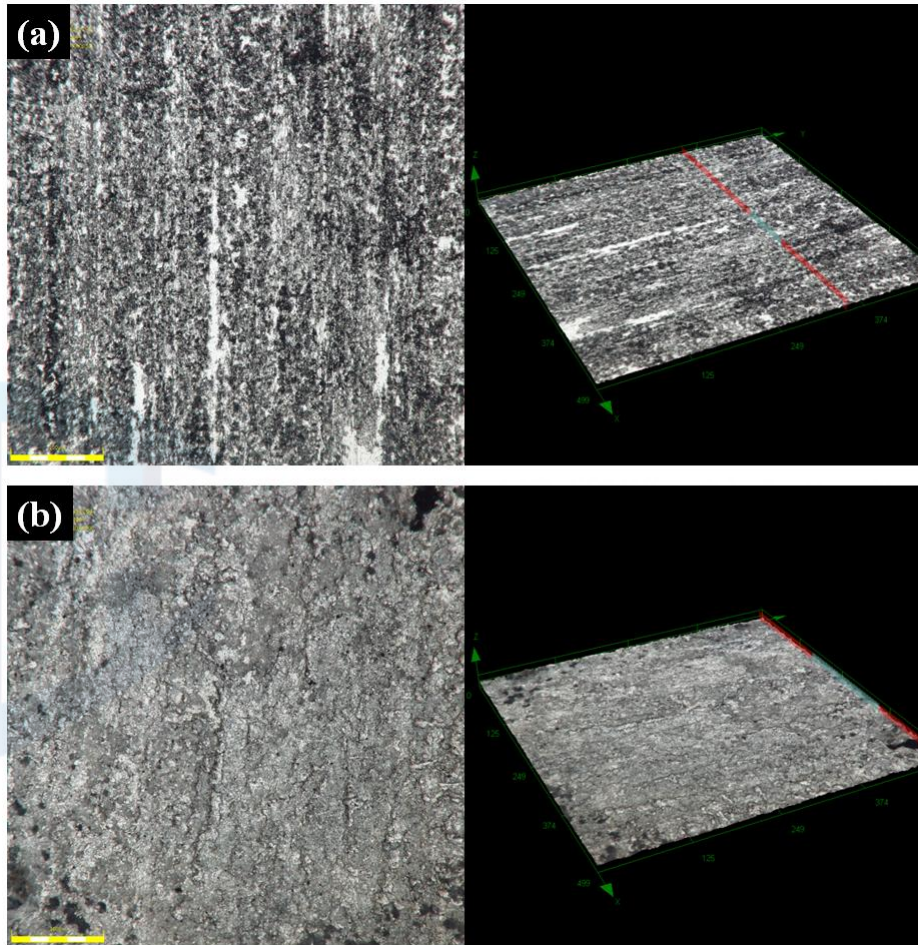
가스 발생량의 차이가 발생한 원인을 분석하고자 총 가스 발생량에서 현저한 차이를 나타낸 상용 고순도 집전체와 저순도 에칭박을 관찰하였다. 가스 분석 실험을 모두 마친 후 가스 분석 셀을 분해하고 셀 안의 전극에서 전극 활물질을 제거함으로써 각각의 알루미늄 집전체를 얻었고, 이들의 표면과 단면을 3D 현미경과 SEM으로 관찰하였다. [그림 5-23]은 상용 고순도 집전체의 실험 전과 후의 표면 사진이며, [그림 5-24]는 저순도 에칭박의 실험 전과 후의 표면 사진이다.



[그림 5-23] 상용 고순도 집전체를 사용한 전극으로 제작된 표준 가스 분석 셀의 가스 발생 실험 전후 상용 고순도 집전체의 표면 2D 및 3D 사진 ($\times 555$): (a) 실험 전, (b) 실험 후.

가스 발생 실험 후의 상용 고순도 집전체의 표면 사진인 [그림 5-23]의 (b)에서는 표면 전체적인 부식 피트들의 확장이 관찰되었을 뿐만 아니라 커다란 원형 웅덩이와 같은 형상의 부식 피트가 여러 개 발생하였다. 그러나 가스 분석 실험 후 저순도 에칭박의 표면 사진인 [그림 5-24]의 (b)에서는 부식 피트들의 확장이나 원형 웅덩이와 같은 형상의 부식 피트가 육안으로 관찰되는 것 없이, 실험 전 표면이 전혀 남아 있지 않은 모습이었다. 부식이 진행된

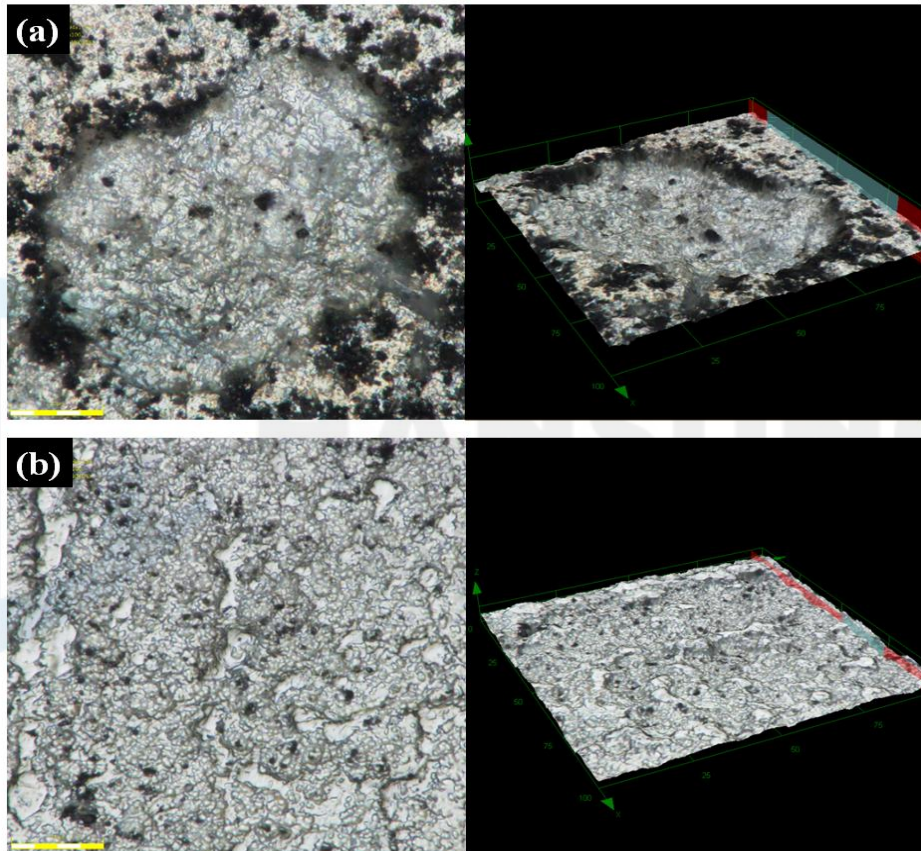
정도를 보다 정밀하게 측정하기 위하여 실험 후의 상용 고순도 집전체의 표면과 실험 후의 저순도 에칭박 표면을 2774 배율로 확대하여 부식 피트의 폭과 깊이를 정량적으로 측정하여 비교하였다 [그림 5-25].



[그림 5-24] 저순도 에칭박을 집전체로 사용한 전극으로 제작된 가스 분석 셀의 가스 발생 실험 전후 저순도 에칭박의 표면 2D 및 3D 사진 ($\times 555$): (a) 실험 전, (b) 실험 후.

가스 분석 실험 후의 상용 고순도 집전체의 2774 배율 표면 사진인 [그림 5-25]의 (a)에서 측정된 부식 피트의 폭은 깊이는 각각 최대 78.0 μm 와 6.9

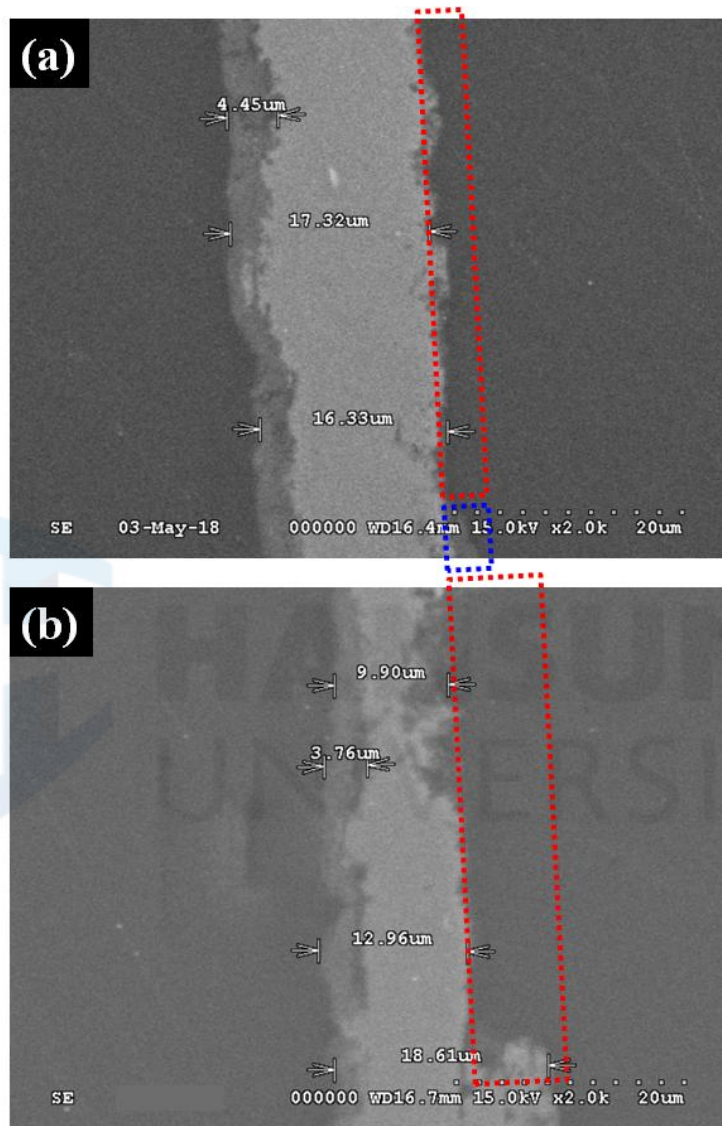
μm 이었으며, 실험 후의 저순도 에칭박의 2774 배율 표면 사진인 [그림 5-25] (b)에서는 표면 굴곡의 깊이가 최대 $4.6\ \mu\text{m}$ 로 측정될 뿐 표면 전체가 부식이 진행되어 실험전의 표면은 사라지고 전혀 남아 있지 않는 모습이였다. 표면이 부식으로 인해 어느 정도의 두께가 제거되었는지를 정량화하기 위하여 저순도 에칭박의 단면을 SEM으로 관찰하고 두께를 측정하였다.



[그림 5-25] 가스 분석 실험 후 알루미늄 집전체의 표면 2D 및 3D 사진 ($\times 2774$): (a) 상용 고순도 집전체, (b) 저순도 에칭박.

[그림 5-26]은 가스 실험 후 저순도 에칭박의 SEM 단면 사진이다. 실험에 사용된 저순도 에칭박의 두께는 $22\ \mu\text{m}$ 이었으나 실험 후에는 위치에 따라 약 $17.3\ \mu\text{m}$ 인 영역에서 부터 $9.9\ \mu\text{m}$ 인 영역까지 약 $5.7\ \mu\text{m} \sim 12.1\ \mu\text{m}$ 의 두께

감소가 확인되었다.



[그림 5-26] 실험 후 저순도 예칭박의 단면 SEM 사진: (a) 단면 1, (b) 단면 2.

[그림 5-26] (a) 단면 1에서 다소 어둡게 보이는 왼쪽 부분에서는 4.5 μm 내외의 부식 피트 층이 남아있는 것이 관찰되었으나, 단면 1의 오른쪽 아래에

파란색 점선으로 표시된 영역에서만 부식 피트 층이 일부가 남아 있는 것이 보일 뿐, 단면 1의 오른쪽 위에 빨간색 점선으로 표시된 영역에서는 관찰되어야 할 부식 피트 층의 소실이 확인되었으며, [그림 5-26] (b) 단면 2에서는 오른쪽 빨간색 점선의 영역인 $12.1\ \mu\text{m}$ 의 두께가 제거된 것이 관찰되었다.

이상과 같이 총 가스 발생량에서 현저한 차이를 나타낸 상용 고순도 집전체와 저순도 에칭박의 부식된 표면을 비교한 결과, 상용 고순도 집전체에서 관찰되었던 것과는 다르게 저순도 에칭박의 표면에서는 약 $5.7\ \mu\text{m} \sim 12.1\ \mu\text{m}$ 의 두께 감소가 동반될 만큼의 심각한 부식 현상이 관찰되었다.

가스 분석 실험 결과와 가스 분석 실험 후 셀 내부에 있던 집전체 표면을 비교 관찰한 결과들은 저순도의 알루미늄 집전체의 경우, 셀 내부에서 대단히 많은 양의 가스를 발생시키지만 저순도의 알루미늄 집전체의 경우에서도 용량을 낮추고 내전압을 높일 경우 가스의 발생량을 현저히 낮출 수 있다는 것을 의미한다. 그리고 알루미늄 집전체가 전해액과의 사이에서 일으키는 부식 반응이 EDLC 셀 내부 가스 발생과의 상관관계를 가지고 있는 인자로서의 역할을 하는 것으로 보이며, 특히 음극에서의 가스 생성과 직접적인 연관성을 가지고 있다는 것을 나타내주었다.

5.2.3 알루미늄 집전체의 열화 및 가스 생성 메커니즘

5.2.1.2에서 서술한 XPS 분석 결과들은 상용 고순도 알루미늄 집전체의 표면이 알루미늄 메탈과 Al_2O_3 또는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 과 함께 기타 $[\text{O}]/[\text{Al}]$ 비율을 갖는 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 로 혼재되어 있으며, EDLC 셀 내에서 전해액과의 부식 반응이 진행됨에 따라 $\text{Al}-\text{O}$ 형태의 부동태 산화막이 $\text{Al}-\text{F}$ 형태로 전환되어 그 위에 또 다른 부동태 산화막을 형성하였고, 이것은 알루미늄 집전체의 표면이 산소를 함유하고 있는 단순한 부동태 산화막에서 불소를 함유한 이질적인 부동태 산화막으로 바뀌었다는 것과 함께 $\text{Al}-\text{O}$ 형태의 부동태 산화막보다 $\text{Al}-\text{F}$ 형태의 부동태 산화막이 보다 더 안정하다는 것을 나타내고 있다.¹³⁹⁾

139) Kawamura, T., et al. (2005). "Methyl difluoroacetate inhibits corrosion of aluminum

위에서 언급한 $Al_2O_3 \cdot \chi H_2O$ 는 Al_2O_3 에 χ 개의 물 분자가 붙어있는 형태를 의미하는 것이 아닌 수산화알루미늄을 구성하고 있는 원소인 알루미늄과 수소 그리고 산소의 비율을 비례식으로서 나타내어지는 형태로 표현을 한 것이다. 예를 들어 $\chi=1$ 일 경우, 분자식은 $Al_2O_3 \cdot H_2O$ 이지만 이것은 2개의 $AlO(OH)$ 이며, 이때 알루미늄과 수소 그리고 산소의 비는 각각 2 : 4 : 2로서 $Al_2O_3 \cdot H_2O$ 의 각 원소들의 비와 일치하고, $\chi=3$ 일 경우, 분자식은 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 이지만 이것은 2개의 $Al(OH)_3$ 을 표현한 것이며, 이때 알루미늄과 수소 그리고 산소의 비는 각각 2 : 6 : 6로서 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 의 각 원소들의 비와 일치한다.

Al-F 형태의 이질적인 부동태 산화막의 생성은 아래에 서술되어 있는 여러 반응단계에 따라 형성된 것이다. 먼저 전극으로 만들어지기 전 본래 알루미늄 집전체의 표면은 식 (16) 그리고 식 (17)과 같은 Al-O 형태의 부동태 산화막을 형성한 채로 존재하고 있다.¹⁴⁰⁾¹⁴¹⁾¹⁴²⁾



이상과 같은 Al-O 형태의 부동태 산화막이 형성되어 있는 알루미늄의 부식에 대한 전기화학적 반응은 식 (18) 그리고 식 (19)와 같이 두 단계의 일반적인 형태로 서술될 수 있다.¹⁴³⁾¹⁴⁴⁾¹⁴⁵⁾ 알루미늄은 전해액에 노출되어

cathode current collector for lithium ion cells”. 『Electrochemical and Solid-State Letters』, 8(9): A459-A463.

140) Pyun, S. I., et al. (1995). “Effects of electrolyte composition and applied potential on the repassivation kinetics of pure aluminium”. 『Electrochimica Acta』, 40(12): 1863-1869.

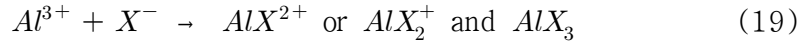
141) Wood, G. C., et al. (1996). “A model for the incorporation of electrolyte species into anodic alumina”. 『Journal of the Electrochemical Society』, 143(1): 74-83.

142) Roberge, P. R. (2008). “Corrosion Engineering”. New York, NY, USA:: McGraw-Hill.

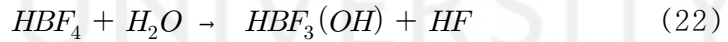
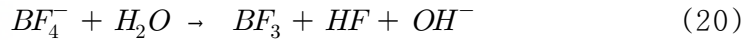
143) Diard, J. P., et al. (1998). “Copper electrodisolution in 1 M HCl at low current densities. I. General steady-state study”. 『Electrochimica Acta』, 43(16-17): 2469-2483.

144) Gašparac, R., et al. (2000). “In situ and ex situ studies of imidazole and its derivatives

높은 전위에서 식 (18)과 같이 용해되기 시작하고,¹⁴⁶⁾¹⁴⁷⁾ 음이온인 X^- 와 반응한다.



EDLC내의 알루미늄 집전체의 경우 셀에 전위가 인가되면 식 (20) ~ (22)와 같이 전해액으로 사용된 TEABF₄의 가수분해 (hydrolysis)를 통해 생성된 부식성이 매우 강한 불화수소 (Hydrogen fluoride, HF)에 의해 부식 반응이 발생된다.¹⁴⁸⁾¹⁴⁹⁾¹⁵⁰⁾¹⁵¹⁾



HF를 생성하는데 있어서 H⁺의 공급원은 다양하다. 우선, AC 표면의 다양한 관능기에 존재하는 떨어지기 쉬운 수소 원자들이 있으며, 또한 ACN 자

as copper corrosion inhibitors. II. AC impedance, XPS, and SIMS studies”. 『Journal of The Electrochemical Society』, 147(3): 991–998.

145) Zhang, S. S., et al. (2002). op. cit., p.461.

146) Kawakita, J., et al. (2000). op. cit., p.186–187.

147) Wang, X., et al. (2000). op. cit., p.2679.

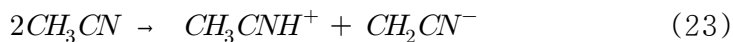
148) Kalantary, M. R., et al. (1992). op. cit., p.273.

149) Kurzweil, P., et al. (2008). op. cit., p.564.

150) Zhang, X., et al. (2005). op. cit., p.B454.

151) Lux, S. F., et al. (2012). “The mechanism of HF formation in LiPF₆ based organic carbonate electrolytes”. 『Electrochemistry Communications』, 14(1): 47–50.

체가 H^+ 의 공급원으로 작용할 수도 있다. ACN은 식 (23)과 같이 매우 약한 브론스테드산 (Bronsted acid, $pK_a = 25$)으로서 자가 이온화가 가능하다.¹⁵²⁾



두 번째는 식 (24)와 같이 ACN으로부터 H^+ 를 내놓게 하는 BF_4 라디칼에서 BF_4^- 로의 산화반응이다.¹⁵³⁾



세 번째는 식 (25)과 같이 수분에 의한 H^+ 의 공급이다.¹⁵⁴⁾



마지막으로 네 번째는 [그림 5-27]과 같은 반응 과정을 보이며, 반응식 (26)과 같이 에틸렌 제거 (ethylene elimination, Hoffmann elimination)에 의한 H^+ 의 공급이다.¹⁵⁵⁾



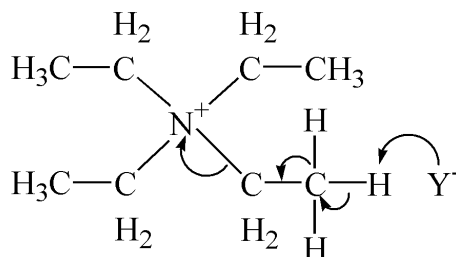
이상과 같은 과정을 통해 다량으로 생성된 HF는 양극 주변을 산성화시키며, 알루미늄 집전체와 부식 반응을 식 (27) ~ (29)와 같이 일으킨다

152) Bittner, A. M., et al. (2012). op. cit., p.272.

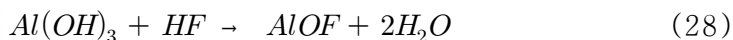
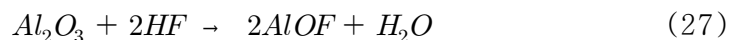
153) Tourillon, G., et al. (1979). "Electrochemical formation of thin polyacetonitrile films on a Pt surface: Pmt, ir, xps and sims analyses and study of formation mechanism". 『Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry』, 100(1-2): 247-262.

154) Mozalev, A., et al. (2001). op. cit., p.303.

155) Kurzweil, P., et al. (2008). op. cit., p.564.



[그림 5-27] Hoffmann elimination에 의한 TEA⁺Y⁻ 분해 반응.



먼저 HF가 Al₂O₃ 또는 Al(OH)₃와 반응하여 AlOF와 2H₂O를 생성시키고, 다시 HF와 AlOF가 반응하여 최종적으로 AlF₃와 H₂O를 생성시킨다. 이때에 생성되는 H₂O가 셀 내에서 발생하는 H₂ 가스에 미치는 영향은 무시할 만큼 적다. 일반 대기 환경에서 형성되는 Al₂O₃의 두께는 4nm 정도이기 때문에, 여기서 빠져나오는 H₂O로 인한 H₂의 생성 가능한 양을 계산하여 보면 아래와 같이 0.0074 ml에 불과하다.

1) 실험에 사용된 Al 집전체의 면적 : 1.7 cm × 1.7 cm × 3.141593 =

156) Kanamura, K., et al. (2002). op. cit., p.A189-A191.

157) Kanamura, K., et al. (2002). "Electrochemical Characteristics of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathodes with Ti or Al Current Collectors". 『Journal of the Electrochemical Society』, 149(3): A339-A345.

158) Morita, M., et al. (2002). op. cit., p.2790.

159) Myung, S. T., et al. (2009). op. cit., p.291-294.

9.0792 cm³

2) Al₂O₃ 층의 부피 : 9.0792 cm³ × 4 nm (0.0000004 cm) = 0.0000036317 cm³

1) Al₂O₃ 층의 양 : 0.0000036317 cm³ × 3.1 g/cm³ = 0.000011258 g.

2) Al₂O₃의 mol 수 : 0.000011258 g ÷ 102 g = 0.00000011037 mol.

3) Al₂O₃에서 나오는 H₂O의 mol 수 : 0.00000011037 mol × 3 = 0.00000033111 mol.

4) 생성되는 H₂의 부피 : 0.00000033111 mol × 22.4 L = 0.0000074 L = 0.0074 ml.

위와 같이 알루미늄 집전체 위에 Al-F 형태로 형성된 알루미늄 불화 산화물 층은 XPS 분석 결과상의 원자 비율들로 분자식을 추정하여 볼 때 AlF₃와 AlOF를 주성분으로 하는 부정비화합물의 복합층 (예: Al(OF)_x 또는 AlO_{x/2}F_{3-x} 등)으로 파악된다.¹⁶⁰⁾¹⁶¹⁾¹⁶²⁾

한편, 알루미늄 집전체의 부식 반응 중 생성된 물은 [그림 5-28] (a)의 가수분해와 [그림 5-28] (b)의 하이드로할로겐화 (hydrohalogenation)에 의해 소비되면서 아세트아미드 (acetamide)와 그의 유도체 등을 생성시킨다.¹⁶³⁾

이와 같은 알루미늄 집전체의 열화 메커니즘에 관한 연구 결과는 다른 선행 연구들의 결과와도 잘 일치한다.¹⁶⁴⁾¹⁶⁵⁾¹⁶⁶⁾¹⁶⁷⁾¹⁶⁸⁾¹⁶⁹⁾

160) Strohmeier, B. R. (1989). op. cit., p.259.

161) Krause, L. J., et al. (1997). op. cit., p.324.

162) Tachibana, K., et al. (2001). "Passivity of aluminum in organic electrolytes for lithium batteries (1) film growing mechanism". 『Electrochemistry』, 69(9): 670-680.

163) Kurzweil, P., et al. (2008). op. cit., p.558.

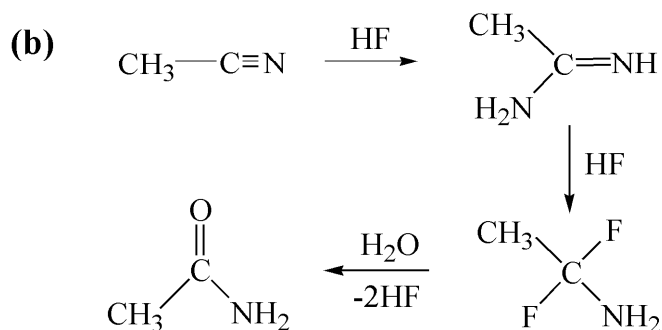
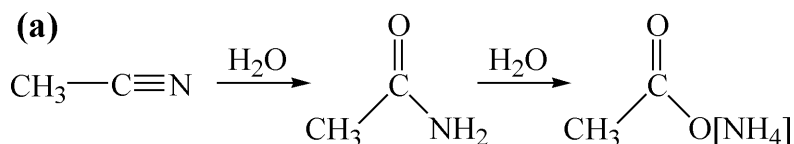
164) Kalantary, M. R., et al. (1992). op. cit., p.268-276.

165) Mozalev, A., et al. (2001). "The voltage-time behaviour for porous anodizing of aluminium in a fluoride-containing oxalic acid electrolyte". 『Electrochemistry communications』, 3(6): 299-305.

166) Cho, E., Mun, et al. (2012). op. cit., p.1-3.

167) Myung, S. T., et al. (2011). "Electrochemical behavior and passivation of current collectors in lithium-ion batteries". 『Journal of Materials Chemistry』, 21(27): 9891-9911.

168) Tateishi, K., et al. (2012). "Formation of Al₂O₃ Film and AlF₃ Containing Al₂O₃ Film



[그림 5-28] Acetamide와 그의 유도체 생성 반응: (a) hydrolysis, (b) hydrohalogenation.

앞서 서술하였듯이 전해액과 알루미늄 집전체 사이의 부식 반응은 식 (27) ~ (29)와 같이 1차적으로는 Al-O 형태의 부동태 산화막을 Al-F 형태의 복합 부동태 산화막으로 변환시킨다. 일반 대기 환경에 노출된 알루미늄에서 형성된 Al-O 형태의 부동태 산화막에 걸리는 전압은 약 3 V 이하이고, 1 V당 산화막의 두께가 대략 1.3 nm이기 때문에 본래 알루미늄 집전체에 존재하고 있는 부동태 산화막의 두께는 대략 4nm 정도이다.¹⁷⁰⁾¹⁷¹⁾ 그런데 4 nm에 불과한 이 두께를 5.2.1과 5.2.2에서 측정되었듯이 적게는 3 μm 에서 많게는 9 μm 이상 부식이 되어 사라진 알루미늄의 두께와 비교해 본다면, O가 함유되어 있는 부동태 산화막에서 H₂O를 추출해내는 형태로 진행되는 반응인

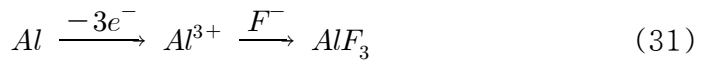
by an Anodic Polarization of Aluminum in Ionic Liquids”. 『Electrochemistry』, 80(8): 556-560.

169) Peng, C., et al. (2008). op. cit., p.4764-4772.

170) Diggle, J. W., et al. (1969). “Anodic oxide films on aluminum”. 『Chemical Reviews』, 69(3): 365-405.

171) Habazaki, H., et al. (2014). “The effects of film thickness and incorporated anions on pitting corrosion of aluminum with barrier-type oxide films formed in neutral borate and phosphate electrolytes”. 『Journal of solid state electrochemistry』, 18(2): 369-376.

식 (27) ~ (29)는 부식 반응의 매우 초기만을 주도하는 1차 부식 반응일 수밖에 없다. 따라서 그 이후 2차 부식 반응 단계에서는 식 (30)과 식 (31)이 주된 알루미늄 집전체에 대한 부식 반응으로서 과량의 HF가 전해액에 노출된 알루미늄과 반응하여 AlF_3 를 형성하면서 H_2 가스를 생성시키게 되고, HF에서 비롯된 음이온인 F^- 는 식 (31)과 같이 전압이 인가된 상태에서 산화되고 이온화 된 Al^{3+} 와 반응하여 AlF_3 를 형성하는 등과 같은 2차 부식 반응의 진행이 주된 반응으로서, 진행되는 그 양에 비례하여 EDLC의 음극에서 H_2 를 발생시킨다.¹⁷²⁾¹⁷³⁾¹⁷⁴⁾



한편, EDLC 셀의 다른 한 쪽 전극인 양극에서 생성 가능한 가스의 종류와 그 생성 메커니즘을 [그림 5-29]에 나타냈다. AC의 표면에는 산소를 포함하는 관능기인 사이클릭 퍼옥사이드 (cyclic peroxide), 카르복실 무수물 (carboxyl anhydride), 카르보닐 (carbonyl), 에테르 (ether), 카르복실 (carboxyl), 락톤 (lactone) 등과 같은 관능기들이 존재하고¹⁷⁵⁾¹⁷⁶⁾ 셀에 전압이 인가되면 양극의 AC 표면에 있는 다양한 관능기들과 전해액 사이에서 산화 환원 반응이 발생한다. 카르복실기 (carboxyl group) 등과 같은 관능기에 의해 CO_2 , 그리고 에테르 (ether) 등과 같은 관능기에 의해 CO 가스가 생성되며, 이 두 종류의 가스가 양극에서 생성되는 가스이다.¹⁷⁷⁾¹⁷⁸⁾¹⁷⁹⁾

172) Morita, M., et al. (2002). op. cit., p.2790.

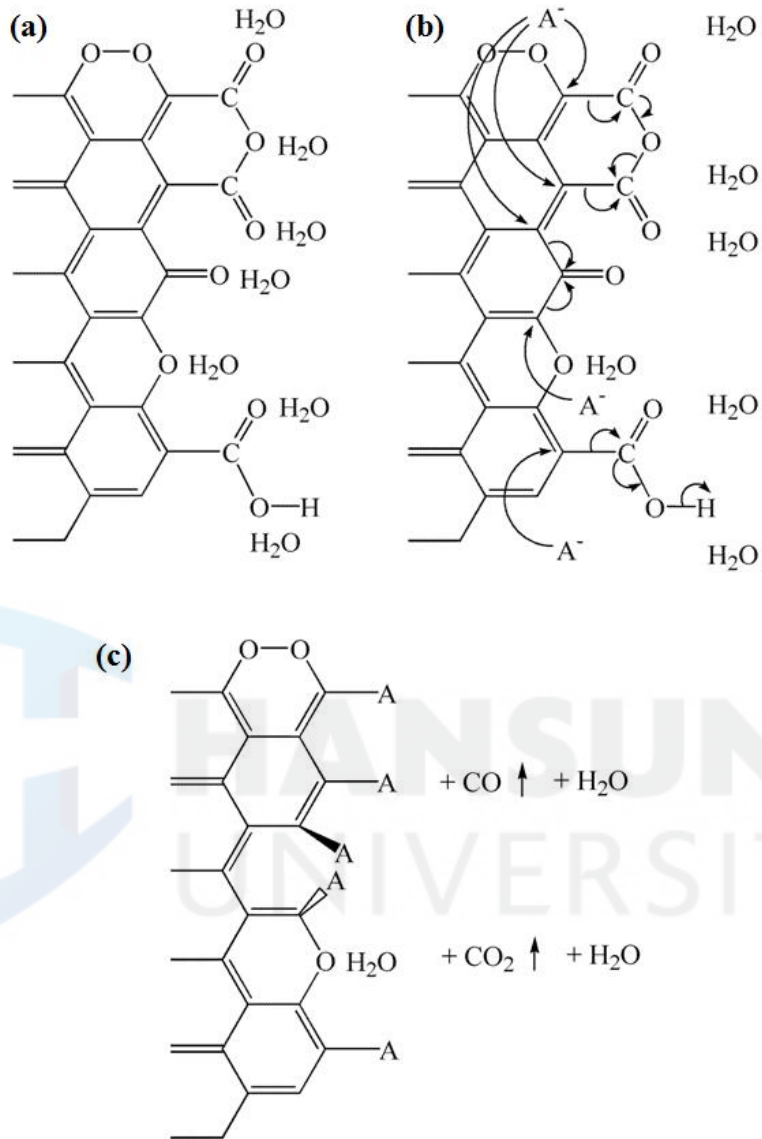
173) Chiba, K., et al. op. cit., p.A870-A881.

174) Lee, M. S., et al. (2018). op. cit., p.16.

175) Rodriguez-Reinoso, F., et al. (1998). "Textural and chemical characterization of microporous carbons". 『Advances in colloid and interface science』, 76: 271-294.

176) Marsh, H., et al. (2006). "Activated carbon". Elsevier.

177) Wang, X., et al. (2000). op. cit., p.2680.



[그림 5-29] AC와 전해액 사이의 반응에 의해 양극에서 생성되는 가스의 종류와 생성 메커니즘 및 AC의 표면 관능기에 의해 잡혀있던 수분의 방출 (A^- : 음이온): (a) 반응 전 AC 표면의 관능기 상태, (b) 전해액과 AC 사이의 가능한 반응 경로, (c) 반응 후의 AC 표면 및 생성 가스.

178) Ishimoto, S., et al. (2009). op. cit., p.A567.

179) Chiba, K., et al. p.A872-A882.

이와 같이 TEABF₄를 염으로하고 ACN을 용매로 하는 전해액을 사용한 EDLC에서 생성 가능한 가스의 종류를 극 별로 정리하면 음극에서는 H₂, 양극에서는 CO와 CO₂ 가스가 발생할 수 있다. 기존 대부분의 선행 연구들에서는 셀 내에서 생성된 가스들 중에서 측정된 H₂의 양은 매우 미미한 수준이었으며, 이 H₂의 발생 원인을 셀 내에 잔류하고 있는 수분에 의한 것으로 설명하였다. 그러나 5.2.2에서 측정된 셀 내부의 전체 가스 생성량 중 음극에서 생성된 H₂의 비율이 낮게는 65.3 %에서 높게는 91.9 %를 차지할 만큼 주요 가스 생성 요인이었으며, 생성량도 각각 1.96 ml와 26.72 ml로서 셀 내 잔류하고 있던 수분만으로는 생성된 H₂의 양을 전부 설명할 수 없게 된다.

1 mg의 물은 0.0000556 몰이며, H₂ 1 mol의 부피는 22.4 L이다. 따라서 1 mg의 물속에 있는 0.0000556 mol의 H₂ 부피는 1.244 ml로 계산된다. 즉, 1mg의 물은 약 1.244 ml의 H₂를 발생시킨다.¹⁸⁰⁾ 따라서 시중에 판매되는 전해액 1 L에 함유되어 있는 수분의 함량이 통상 10 ppm 내외이고, 가스 분석 셀에 사용한 전해액 1.1 ml 내에는 0.011 mg의 수분이 함유되어 있기 때문에, 5.5.5에서 가스 발생 실험에 사용된 가스 분석 셀 내에 존재하는 수분의 mol수는 0.6111×10^{-6} mol로 계산될 수 있다. 따라서 이 양의 수분에 의해 발생 가능한 최대 H₂의 부피는 약 0.01369 ml에 불과하기 때문에, 이러한 이유로 셀 내 잔류하고 있는 수분만으로는 생성된 H₂의 양을 전부 설명할 수 없게 되는 것이다.

그러나 EDLC내에 잔류하는 수분의 대부분을 차지하는 것은 전극 물질로서 사용된 AC의 관능기에 흡착되어 기공 내부에 포함되어 있던 수분이 셀 내의 수분 증가량에 가장 많은 영향을 미친다. 따라서 이 양까지 고려하여 셀 내부에 잔류하는 수분에 의해 발생 가능한 최대 수소 가스의 양을 산출해야만 한다. AC에 포함되어 있는 수분 양은 대략 300 ppm 정도로 보는 것이 타당하고,¹⁸¹⁾ 그에 따라 0.33 mg의 수분의 양을 추가로 고려할 경우, 가스 분석 셀 내부에 포함된 수분의 총량은 341×10^{-3} mg이고, 여기에서 발생 가능

180) Kurzweil, P., et al. (2008). op. cit., p.564-565.

181) Ishimoto, S., et al. (2009). op. cit., p.A565.

한 H_2 의 양은 약 0.424 ml로 계산된다.

이상과 같이 셀 내에 잔류하고 있는 수분의 양만으로는 가스 발생 실험에서 측정된 H_2 의 양과는 많은 차이가 발생할 뿐만 아니라 셀 내 잔류 수분의 양이 동일함에도 저순도 에칭박을 사용한 가스 분석 셀에서는 유독 많은 양의 H_2 가 생성된 현상을 설명할 수가 없게 된다. 따라서 이러한 현상을 설명하기 위해서는 알루미늄 집전체가 다양한 H^+ 공급원으로부터 생성된 HF와의 사이에서 부식 반응을 일으킬 때 생성되는 H_2 를 반응식 (30)에 의해 반응한 알루미늄의 양과의 관계성으로 살펴보는 것이 타당하고, 잘 밀폐된 셀에서 측정된 EDLC 내에서 생성된 가스 분석 결과에서 H_2 가 가장 많이 검출되었다는 연구들에¹⁸²⁾¹⁸³⁾ 대해서도 그 결과에 관한 설명이 가능해질 수 있다.

식 (30)에서 Al과 H_2 의 반응 몰수 비는 2대 3이고, 가스 발생 실험에 사용된 상용 고순도 집전체의 실험 전 무게는 0.0484 g, 실험 후 부식이 진행된 상용 고순도 집전체의 무게는 0.0460 g로 측정되었기 때문에, 이론적으로 발생해야하는 H_2 의 양은 아래와 같이 2.987 ml로 계산된다.

- 1) 제거된 Al의 양 : $0.0484 \text{ g} - 0.0460 \text{ g} = 0.0024 \text{ g}$.
- 2) 제거된 Al의 mol 수 : $0.0024 \text{ g} \div 27 \text{ g} = 0.00008889 \text{ mol}$.
- 3) 제거된 Al과 반응한 H_2 의 mol 수 : $0.00008889 \text{ mol} \times 1.5 = 0.0001333 \text{ mol}$.
- 4) 생성된 H_2 의 부피 : $0.0001333 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L} = 0.0029867 \text{ L} = 2.987 \text{ ml}$.

실제 상용 고순도 집전체의 가스 발생 실험에서 측정된 음극 생성 가스의 양은 2.87 ml로, 이론적으로 계산된 값과 거의 일치하는 것으로 나타나 실제 생성된 H_2 의 부피와 반응한 Al 질량과의 정량적인 상관관계가 확인되었다.

저순도 에칭박의 경우에는 부식 상태가 심하여 전극을 제거하고 온전한 형태의 집전체를 얻을 수 없었다. 따라서 단면 사진에서 관찰한 것과 같이 사

182) Hahn, M., et al. (2005). op. cit., p.925-930.

183) Kim, J., et al. (2016). "Nondisruptive In Situ Raman Analysis for Gas Evolution in Commercial Supercapacitor Cells". 『Electrochimica Acta』, 219, 447-452.

라진 Al의 두께가 $4.7\ \mu\text{m} \sim 12.1\ \mu\text{m}$ 가량이 반응하여 사라졌기 때문에 대략 이것의 평균인 $8.4\ \mu\text{m}$ 정도가 반응하여 제거되었다고 가정한 후 이와 반응하여 생성되는 H_2 의 부피를 아래와 같이 계산하게 되면 $25.63\ \text{ml}$ 로 산출된다.

1) 실험에 사용된 Al 집전체의 면적 : $1.7\ \text{cm} \times 1.7\ \text{cm} \times 3.141593 = 9.0792\ \text{cm}^2$

2) 제거된 Al 집전체의 부피 : $9.0792\ \text{cm}^2 \times 8.4\ \mu\text{m} (0.00084\ \text{cm}) = 0.0076265\ \text{cm}^3$

1) 제거된 Al의 양 : $0.0076265\ \text{cm}^3 \times 2.7\ \text{g/cm}^3 = 0.020592\ \text{g}$.

2) 제거된 Al의 mol 수 : $0.020592\ \text{g} \div 27\ \text{g} = 0.00076265\ \text{mol}$.

3) 제거된 Al과 반응한 H_2 의 mol 수 : $0.00076265\ \text{mol} \times 1.5 = 0.001143975\ \text{mol}$.

4) 생성된 H_2 의 부피 : $0.001143975\ \text{mol} \times 22.4\ \text{L} = 0.02563\ \text{L} = 25.63\ \text{ml}$.

위의 계산 값도 실제 저순도 에칭박의 가스 발생 실험에서 측정된 음극 생성 가스의 양인 $26.72\ \text{ml}$ 와 근사한 것으로 나타나 저순도 에칭박의 음극에서 생성되는 가스의 양도 Al과 정량적으로 반응하여 생성되는 H_2 라고 말할 수 있다.

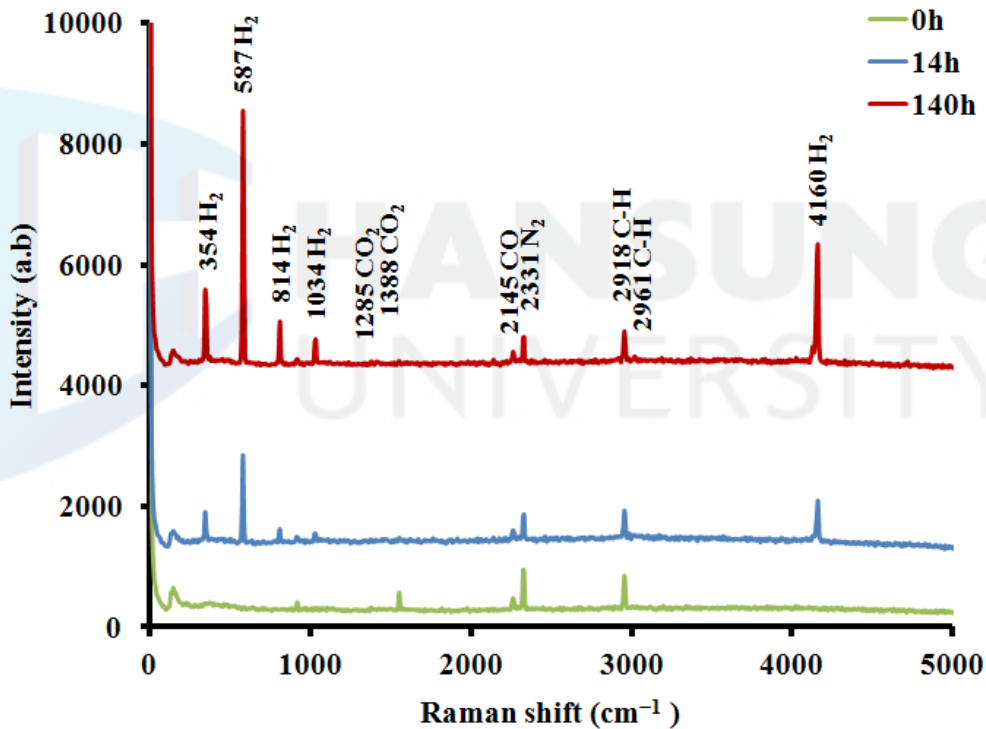
EDLC에서 발생하는 가스의 종류를 조사하기 위하여 라만 가스 분석 셀을 이용하여 셀 내에서 생성되는 가스를 실시간으로 라만 분광광도계로 분석하였고, 측정된 라만 스펙트럼을 [그림 5-30]에 나타내었다.

각각 $354, 587, 814, 1034, 4160\ \text{cm}^{-1}$ 에서 나타난 피크는 H_2 , $2145\ \text{cm}^{-1}$ 의 피크는 CO, 1285 와 $1388\ \text{cm}^{-1}$ 에서 나타난 피크는 CO_2 분자의 피크이다. 그리고 2918 과 $2961\ \text{cm}^{-1}$ 근처의 피크는 C-H 스트레칭 (stretching) 모드를 의미하며 사용된 유기 전해액의 흔적이다. $2331\ \text{cm}^{-1}$ 근처는 N_2 피크로서, N_2 로 채워진 글러브박스 (glove box) 안에서 라만 가스 분석 셀을 조립할 때 유입된 것이다.

생성된 가스의 분압을 구하기 위하여 표준 혼합 가스를 라만 분광법으로

측정을 한 후 측정된 [그림 5-30]의 라만 스펙트럼의 주 피크 값을 표준 혼합 가스의 적분 값에 비례로 계산하여 분압을 산출하였고, 가스의 종류 별로 산출된 분압을 시간에 따라 그래프로 나타내었다 [그림 5-31].

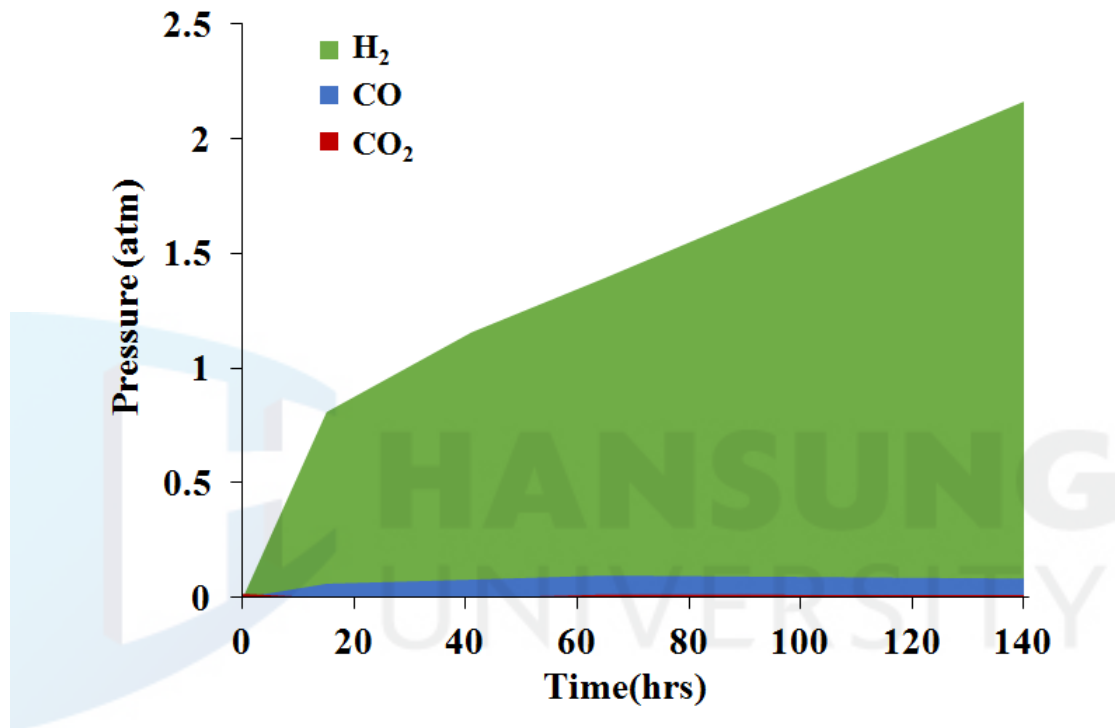
이상과 같이 예측했던 대로 검출된 가스의 종류는 H_2 , CO , CO_2 이었으며, 초기 140 시간 동안 EDLC 셀 내에서 가장 많이 생성되는 가스의 종류는 H_2 인 것으로 분석되었고, 이것은 실험 초기 음극에서 생성되는 가스량이 대부분인 것으로 나타났던 5.2.2의 가스 발생 실험 결과 및 그것이 H_2 로 예측했던 결과와 잘 부합하였다.



[그림 5-30] 상용 고순도 집전체를 사용한 전극으로 제작된 1020 type EDLC을 장착한 Raman 가스 분석 셀의 Raman spectrum.

한편, 알루미늄 집전체 표면에 형성되는 부동태 산화막의 성장과 파괴는 다음의 두 모델로 설명될 수 있다. 셀 내에서 전해액과 알루미늄 집전체 사이

에 전위가 인가되면 [그림 5-32]와 같은 피막 성장 모델에서 보는 것처럼 알루미늄 메탈 쪽에서 전해액 방면으로 강한 Al^{3+} 의 방출과 전해액 쪽에서 알루미늄 메탈 방면으로 F^- 의 침투가 일어나고, 이 둘이 만나는 지점에서 산화막이 생성되며, 부동태 산화막이 성장한다.¹⁸⁴⁾



[그림 5-31] 상용 고순도 집전체를 사용한 전극으로 제작된 1020 type ED LC를 장착한 Raman 가스 분석 셀의 시간에 따른 누적 가스 발생량.

그러나 부동태 산화막은 지속적으로 성장만을 하지는 않는다. 셀 전압이 3.6 V 이상으로 전기장이 가해지게 되면 부동태 산화막에 결함이 발생하기 시작한다.¹⁸⁵⁾ 앞서 서술한 바와 같이 부동태 산화막 두께 1.3 nm 성장하기 위해서는 1 V의 전압이 필요하다. 즉, 부동태 산화막의 두께가 1.3 nm인 경

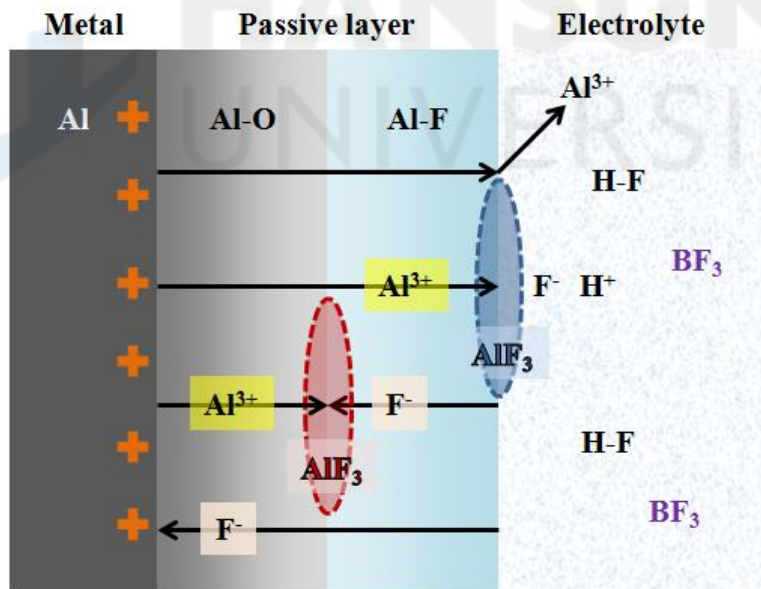
184) Tateishi, K., et al. (2013). "Anodization Behavior of Aluminum in Ionic Liquids with a Small Amount of Water". 『Electrochemistry』, 81(6): 440-447.

185) Suresh, P., et al. (2002). "Electrochemical behaviour of aluminium in non-aqueous electrolytes over a wide potential range". 『Journal of power sources』, 110(1): 11-18.

우 약 1 V의 전압이 산화막 사이에 인가되면 막의 성장이 시작되는 것이며, 그다지 크지 않은 전압인 것 같지만, 이것은 식 (32)와 같이 1 mm당으로 환산하게 되면 769,231 V나 되는 대단히 높은 전압이 산화막 사이에 인가되는 것이다.

$$1 \text{ V} \div (1.3 \times 10^{-6}) \text{ mm} = 769,231 \text{ V} \quad (32)$$

[그림 5-33]은 표면에 결함이 발생되어 부동태 산화막이 파괴되는 과정을 나타낸 부동태 산화막의 파괴 모델이다. 부동태 산화막에 강한 전기장 E 가 걸리게 되면, 이 때 강한 압축 응력 P 가 함께 걸리는 전왜 (전기 변형, electrostriction) 현상이 발생하고, 이 전왜 현상에 의해서 부동태 산화막에 갈라짐과 일부 조각이 형성되는 결함이 발생되면 그 부분에 전류가 집중되면서 부동태 산화막의 파괴는 더욱 가속화된다.

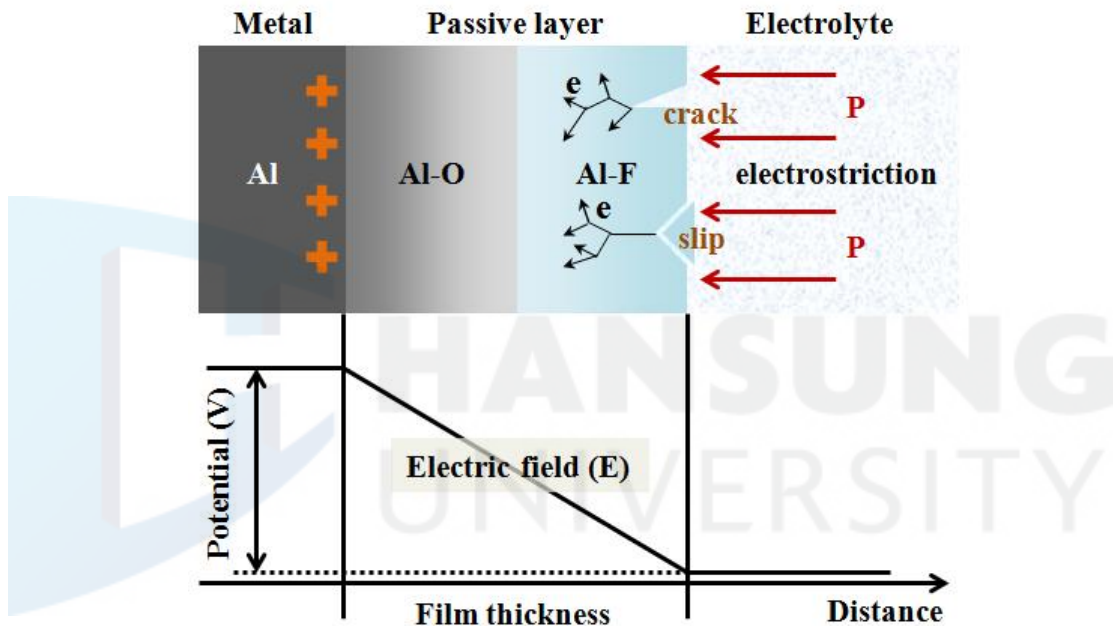


[그림 5-32] 알루미늄 부동태 산화막의 성장 모델.

알루미늄 부동태 산화막에 가해지는 압축응력 P 는 식 (33)과 같다.

$$P - P_0 = [\varepsilon(\varepsilon - 1)E^2]/8\pi - \gamma/L \quad (33)$$

여기에서 P 가 전왜 응력이지만 대기압 P_0 를 뺀 것이 실제 부동태 산화막에 가해지는 압력이 된다. ε 는 부동태 산화막의 유전율, E 는 부동태 산화막 내부 전기장의 강도, L 은 부동태 산화막의 두께, γ 는 부동태 산화막 층과 전해액과의 계면에서의 표면 장력이다.¹⁸⁶⁾¹⁸⁷⁾



[그림 5-33] 전왜 현상에 의해 유도된 부동태 산화막의 파괴 모델.

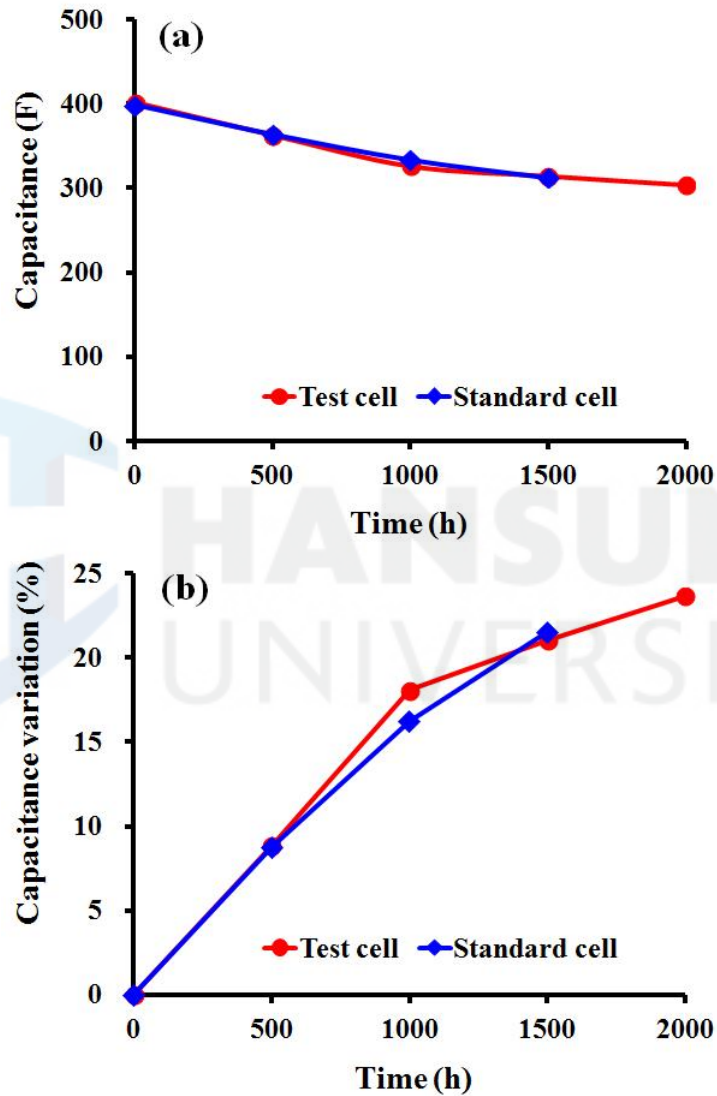
5.2.4 저순도 알루미늄 집전체의 전기화학적 안정성 개선

용량이 $110 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 이고 순도 99.9 %인 상용 고순도 집전체를 적용한 EDLC 셀 (이하 기준 셀)과 용량 $110 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 이고 내전압이 3 Vf가 되도록

186) Kato, M. (1984). "Influence of Anion on the Breakdown Voltage of Barrier-Type Anodic Oxide Film on Aluminum". 『J. Metal Finishing Soc. Japan』, 35(10): 475-479.

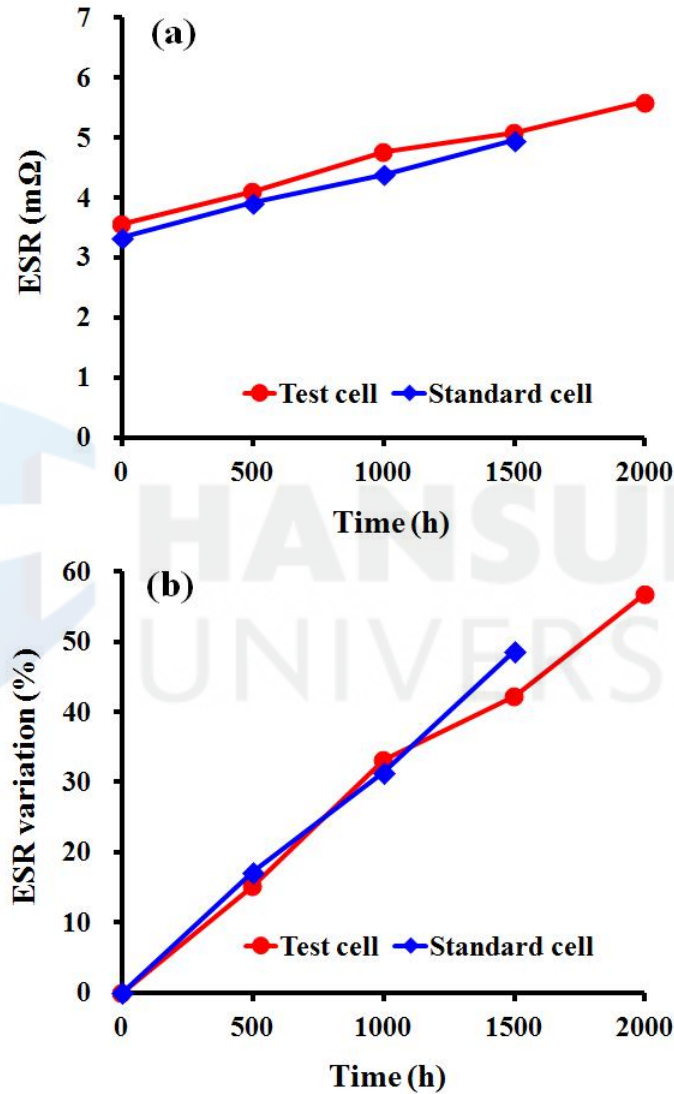
187) Tachibana, K., et al. (2001). op. cit., p.673.

화성하여 저순도 에칭박의 전기화학적 안정성을 향상시킨 순도 99.4 % 짜리 개질 화성박을 집전체로 적용한 EDLC 셀 (이하 테스트 셀)의 고온 부하 테스트를 실시하였다.



[그림 5-34] 고온 부하 테스트 실시 시간에 따른 용량 변화 그래프: (a) 용량, (b) 용량 변화율.

[그림 5-34]는 EDLC 셀들의 고온 부하 테스트에 따른 시간의 함수로서 용량과 용량의 변화율을 나타냈고, [그림 5-35]는 ESR과 ESR의 변화율을 나타냈다.



[그림 5-35] 고온 부하 테스트 실시 시간에 따른 ESR 변화 그래프: (a) ESR, (b) ESR 변화율.

기준 셀들의 초기 용량과 ESR은 각각 398.25 F와 3.34 mΩ으로 나타났으며, 테스트 셀들의 초기 용량과 초기 ESR은 401.69 F와 3.57 mΩ이었다. 일정한 온도 65°C 와 일정한 DC 전압 2.7 V 내에서 1,500시간 고온 부하 테스트 후 모든 셀들에게서 용량의 감소와 ESR의 증가가 나타났으며, 기준 셀의 용량과 ESR은 각각 312.52 F와 4.96 mΩ 그리고 테스트 셀의 용량과 ESR은 314.54 F와 5.08 mΩ이었고, 기준 셀의 용량 변화율과 ESR 변화율은 21.53 %와 48.69 % 그리고 테스트 셀의 용량 변화율과 ESR 변화율은 21.02 %와 42.27 %로 측정 되었다. 기준 셀들과 테스트 셀들의 고온 부하 테스트 후 ESR 변화율에서는 다소 차이가 발생하였고, 테스트 셀들의 ESR 변화율이 기준 셀들 보다 더 낮은 것으로 측정되었다. 그러나 1,500시간 이후, 내부 과압력의 결과로서 용기 개방에 의한 고장 때문에 고온 부하 테스트를 실시 중이던 5개의 기준 셀 모두는 2,000시간까지 도달하지 못하고 시험은 중단되었다. 용기 개방의 원인은 활성탄과 전해액과의 산화환원 반응뿐만 아니라 알루미늄 집전체와 전해액간의 부식 반응으로 인한 가스 발생에 기인한 것이다.

한편, 테스트 셀은 5개 모두 2,000시간 까지 용기 개방이 없이 시험이 진행되었다. 2,000시간 이후, 테스트 셀의 용량과 ESR은 304.04 F와 5.59 mΩ로 각각 나타났으며, 용량 변화율과 ESR 변화율은 각각 23.66 %와 56.70 %로 나타났다. 최종적으로 모든 테스트 셀들도 2,500시간 이전에 용기 개방에 의한 고장으로 인하여 고온 부하 테스트를 중단하였고, 이로써 개질 화성박을 집전체로 적용한 EDLC의 신뢰성과 안정성이 향상되었음이 확인되었다.

5.3 요약 및 고찰

열화가 진행된 EDLC용 알루미늄 집전체에 대한 XPS 분석 결과, 알루미늄 집전체는 전해액과의 사이에서 전기화학적 부식 반응이 진행되었고, 이 부식 반응에 F^- 음이온이 관여를 하였으며, 이 부식 반응이 진행됨에 따라 Al-O 형태의 산화막이 Al-F 형태의 산화막으로 전환되어 미 부식 집전체의 표면을 덮고 있던 단순한 부동태 산화막이 불소를 함유한 이질적인 부동태 산화막으로 변화되었다는 것을 확인하였다.

알루미늄 집전체의 용량과 순도 그리고 내전압에 따라 EDLC 셀 내부에서 발생하는 가스의 양이 달라질 수가 있다는 예측을 실증하기 위하여 가스 발생 실험을 실시하였고, 가스 발생 실험 결과 알루미늄 집전체의 용량과 순도 그리고 내전압에 따라 EDLC 셀 내부에서 발생하는 가스의 양에 차이가 있음을 확인하였다. 가스의 발생량에 대해 영향을 주는 순서는 저순도 에칭박 > 저순도 화성박 > 상용 고순도 집전체 > 저용량 고순도 집전체의 순으로 나타났으며, 그 영향은 모두 음극으로 부터 발생하는 가스와 관련되어 영향을 주었다.

가스의 차이가 발생한 두 가지 알루미늄 집전체를 선정하여 가스 분석 실험을 마친 후의 셀 내부에 있던 집전체에서 반응한 알루미늄 집전체의 양을 구하고, 이 반응에 의해 생성될 수 있는 H_2 가스의 양을 양론적으로 계산한 결과, 알루미늄 집전체가 전해액과의 사이에서 일으키는 부식 반응이 EDLC 셀 내부 가스 발생과의 상관관계를 가지고 있는 인자로서의 역할을 하였으며, 그 중에서도 음극에서의 H_2 가스의 생성과 직접적인 연관성을 가지고 있다는 것을 밝혀냈다. 따라서 EDLC의 음극에서 발생하는 H_2 가스의 발생 메커니즘은 O가 함유되어 있는 부동태 산화막에서 H_2O 를 추출해내는 형태로 진행되는 1차 부식 반응 이후, 2차 부식 반응 단계에서는 과량의 HF가 전해액에 노출된 알루미늄과 반응하여 AlF_3 를 형성하면서 H_2 가스를 생성시키는 과정으로 정립할 수 있었으며, 가스를 저장하기 위한 개질된 화성박을 집전체로서 적용한 EDLC의 고온 부하 테스트를 실시한 결과 전기화학적 안정성이 향상되었음을 실증하였다.

VI. 결론 및 고찰

6.1 결 론

EDLC용 알루미늄 집전체의 열화를 분석하기 위한 알루미늄 집전체에 물리적 또는 화학적으로 영향을 주지 않는 전극 활물질의 제거 방법을 수립하였다. 에탄올을 이용하여 전극을 충분히 세척하여 전해액이 남지 않도록 한 후 300℃, 10분간 열처리를 실시하여 전극 활물질을 제거하고, 마지막으로 60초 이내의 초음파 처리를 하여 피트 속에 잔류해 있는 카본 입자들을 제거하는 것이 가장 바람직한 전극 활물질의 제거 방법인 것으로 확인되었다.

EDLC용 유기 전해액인 1M TEABF₄/ACN 내에서 다양한 종류의 알루미늄에 대한 전기화학적 특성을 조사하였다. CV와 CA 실험 결과들은 알루미늄의 전기화학적 안정성이 순도, 용량, 내전압에 의해 영향을 받는다는 것을 보여주었고, 순도가 높을수록 용량이 낮을수록 내전압이 높을수록 알루미늄의 전기화학적 안정성은 높은 것으로 나타났다. 특히, 내전압이 높아질수록 피팅 전압과 분극 저항의 뚜렷한 상승이 관찰되었으며, 이러한 결과들은 알루미늄의 다양한 특성에 따라 EDLC 셀 내의 전해액과의 반응에 의한 가스 생성량에 있어서 차이가 발생할 것이라는 예측을 할 수 있고, 이러한 예측을 실증하기 위하여 가스 발생 실험을 실시하였다.

가스 발생 실험을 실시한 결과, 저순도 에칭박을 집전체로 사용한 전극은 다른 전극들과는 비교가 되지 않을 만큼 많은 가스 발생량이 측정되었고, 비슷한 추이를 나타낸 나머지 세 가지 전극들 중에서는 저순도 화성박을 집전체로 사용한 전극이 가장 많았으며, 나머지 두 전극들의 가스 발생량은 상용 고순도 집전체를 사용한 전극이 저용량 고순도 집전체를 사용한 전극보다 다소 많은 것으로 측정되어, 가스의 발생량에 대해 영향을 주는 순서는 저순도 에칭박 > 저순도 화성박 > 상용 고순도 집전체 > 저용량 고순도 집전체의 순으로 나타났다.

한편, 알루미늄 집전체가 전해액에 의해서 부식이 되는 메커니즘을 조사하

기 위하여 부식 전과 후의 상용 고순도 집전체 표면을 XPS로 분석하였고, 그 결과 미 부식 집전체 표면의 경우 알루미늄 메탈 위에 알루미늄 산화물 층과 알루미늄 수산화물 층이 혼재되어 있는 Al-O 형태의 산화막이 존재하였으나, 전해액과의 사이에서 전기화학적 부식 반응이 진행된 부식 집전체의 경우에는 이 부식 반응에 F^- 음이온이 관여를 하였으며, 이 부식 반응이 진행됨에 따라 Al-O 형태의 산화막이 Al-F 형태의 산화막으로 전환되어 미 부식 집전체의 표면을 덮고 있던 단순한 부동태 산화막이 불소를 함유한 이질적인 부동태 산화막으로 변화되었다는 것을 확인하였다.

가스 발생 실험에서 생성된 가스의 차이가 크게 발생한 두 가지 알루미늄 집전체를 선정하여 전해액과 반응한 알루미늄 집전체의 양을 구하고, 이 반응에 의해 생성될 수 있는 H_2 가스의 양을 양론적으로 계산을 한 결과, 알루미늄 집전체가 전해액과의 사이에서 일으키는 부식 반응이 EDLC 셀 내부 가스 발생과의 상관관계를 가지고 있는 인자로서의 역할을 하였으며, 그 중에서도 음극에서의 H_2 가스의 생성과 직접적인 연관성을 가지고 있다는 것을 밝혀내어 EDLC내 고장모드 중 하나인 가스 생성 메커니즘을 새롭게 정립하였다.

마지막으로 위에서 얻은 실험 결과들을 바탕으로 전기화학적 안정성이 낮은 저순도 에칭박을 EDLC용 집전체로서 사용하기 위하여 개질한 화성박을 집전체로서 적용한 테스트 셀과 상용 고순도 집전체를 사용한 기준 셀들의 고온 부하 테스트를 실시하였고, 그 결과 개질 화성박을 집전체로서 사용한 EDLC 셀의 신뢰성과 안정성이 효과적으로 개선되었음을 확인하였으며, 이는 EDLC의 제조 원가를 절감시킬 수 방법으로 적용될 수 있음을 의미하는 것이다.

6.2 고 찰

본 논문의 연구 내용이 갖는 학문적 의미와 산업적으로 미치는 효과는 다음과 같다. 첫 째, 현재 EDLC 제조 업계에서 검증 없이 업체별로 관행적으로 사용해왔던, 전극 활물질의 제거 방법들에 대한 체계적인 검증을 통하여 추가적인 손상 없이 집전체의 열화를 보다 정확하게 분석할 수 있도록 가장 바람직한 활물질 제거 방법을 수립하여 제시하였다. 둘 째, 기존 선행 연구에서는 실시되지 않았던 EDLC용 전해액내 (ACN)에서의 알루미늄 집전체 특성에 따른 전기화학적 거동을 살펴봄으로써 알루미늄 집전체의 개질을 통한 EDLC의 특성을 향상시키고자 하는 연구자들에게 기초 연구 자료를 제공하였다. 세 째, EDLC 셀 내에서 가장 많이 발생하는 가스가 H_2 라는 것과 H_2 발생량의 대부분이 알루미늄 집전체와 전해액 간의 반응에 의한 것임을 밝히고 그에 대한 이론적인 근거를 마련하여 기존 선행 연구들에서 찾지 못했던 H_2 의 생성 메커니즘과 발생 원인을 추가로 확인하였으며, 이를 통해 EDLC 내 가스 저감에 대한 새로운 방법론을 추구할 수 있는 길을 제시하였다. 마지막으로, 전해액과의 반응성이 크기 때문에 발생하는 가스의 양이 많아 EDLC용 집전체로서 사용상 제약이 있었던 저순도 집전체의 가스 발생량을 조절할 수 있다는 것을 실증함으로써, 산업계에 EDLC의 제조 원가를 절감할 수 있는 하나의 방법론을 제시하였다는 등과 같은 의미와 효과를 갖는다고 할 수 있다.

본 연구는 학계 및 산업계 전반에 걸쳐 EDLC의 성능 열화에 집전체가 미치는 영향의 중요성과 그것의 구체적인 영향의 형태에 관한 새로운 시각을 갖도록 하는 계기의 출발점으로서 역할을 하였으나, 저순도 에칭박의 가스 저감을 위한 개질 방법 중 내전압을 높이는 방법은 중대형 EDLC 셀에서는 상용 고순도 집전체를 적용한 셀과의 특성 차이가 거의 나타나지 않지만, 소형 셀에서는 ESR 측면에서 특성이 다소 떨어지는 단점을 가지고 있는 방법론이라는 한계를 가지고 있다. 따라서 향후 소형 셀에서도 적용될 수 있는 보다 더 다양한 방법론의 연구가 추가로 진행되어야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. 국내문헌

- 이문수. (2009). 초고용량커패시터용 알루미늄 집전체, 『제 2회 초고용량 커패시터 산업 기술 WORK SHOP』, 한국전지연구조합.
- 이문수. (2010). 집전체 표면 구조에 따른 EDLC 특성 변화, 『제 3회 초고용량 커패시터 산업 기술 WORK SHOP』, 한국전지연구조합.

2. 국외문헌

- Alotto, P., Guarnieri, M., and Moro, F. (2014). Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 325–335.
- Amatucci, G. G., Badway, F., Du Pasquier, A., and Zheng, T. (2001). An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 148(8), A930–A939.
- Armand, M., and Tarascon, J. M. (2008). Building better batteries. *Nature*, 451(7179), 652–657.
- Azaïs, P., Duclaux, L., Florian, P., Massiot, D., Lillo–Rodenas, M. A., Linares–Solano, A., Peres, J., Jehoulet, C., and Béguin, F. (2007). Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte. *Journal of power sources*, 171(2), 1046–1053.
- Balakrishnan, P. G., Ramesh, R., and Kumar, T. P. (2006). Safety mechanisms in lithium–ion batteries. *Journal of Power Sources*, 155(2), 401–414.
- Beck, F., and Dolata, M. (2001). Fluorine–free binders for carbon black

- based electrochemical supercapacitors. *Journal of applied electrochemistry*, 31(5), 517–521.
- Beguin, F. and Frackowiak, E. (2013). *Supercapacitors: materials, Systems, and Applications*, Wiley–VCH.
- Behl, W. K., and Plichta, E. J. (1998). Stability of aluminum substrates in lithium–ion battery electrolytes. *Journal of power sources*, 72(2), 132–135.
- Bittner, A. M., Zhu, M., Yang, Y., Waibel, H. F., Konuma, M., Starke, U., and Weber, C. J. (2012). Ageing of electrochemical double layer capacitors. *Journal of Power Sources*, 203, 262–273.
- Blomquist, N., Wells, T., Andres, B., Bäckström, J., Forsberg, S., and Olin, H. (2017). Metal–free supercapacitor with aqueous electrolyte and low–cost carbon materials. *Scientific reports*, 7, 39836.
- Braithwaite, J. W., Gonzales, A., Nagasubramanian, G., Lucero, S. J., Peebles, D. E., Ohlhausen, J. A., and Cieslak, W. R. (1999). Corrosion of lithium-ion battery current collectors. *Journal of the electrochemical society*, 146(2), 448–456
- Burke, A. (2000). Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *Journal of power sources*, 91(1), 37–50.
- Burke, A. (2007). R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 53(3), 1083–1091.
- Burke, A. F., and Murphy, T. C. (1995). material characteristics and the performance of electrochemical capacitors for electric/hybrid vehicle applications. *material Research Society Symposium Proceedings*, 393, 375–395.
- Cericola, D., Ruch, P. W., Foelske–Schmitz, A., Weingarh, D., & Kötz, R. (2011). Effect of water on the aging of activated carbon based

- electrochemical double layer capacitors during constant voltage load tests. *International Journal of Electrochemical Science*, 6(4), 988–996.
- Chapman, D. L. (1913). A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philosophical magazine*, 25(6), 475–481.
- Chen, H., Cong, T. N., Yang, W., Tan, C., Li, Y., and Ding, Y. (2009). Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in Natural Science*, 19(3), 291–312.
- Chen, J., Yao, M., and Yao, X. (2016). Electromechanical breakdown of barrier-type anodized aluminum oxide thin films under high electric field conditions. *Journal of Electronic Materials*, 45(2), 892–898.
- Chen, Z., Hsu, P. C., Lopez, J., Li, Y., To, J. W., Liu, N., Wang, C., Andrews, S. C., Liu, J., Cui, Y., and Bao, Z. (2016). Fast and reversible thermoresponsive polymer switching materials for safer batteries. *Nature Energy*, 1(1), 15009.
- Chiba, K., Ueda, T., Yamaguchi, Y., Oki, Y., Shimodate, F., and Naoi, K. (2011). Electrolyte systems for high withstand voltage and durability I. Linear sulfones for electric double-layer capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(8), A872–A882.
- Cho, E., Mun, J., Chae, O. B., Kwon, O. M., Kim, H. T., Ryu, J. H., Kim, Y. G., and Oh, S. M. (2012). Corrosion/passivation of aluminum current collector in bis (fluorosulfonyl) imide-based ionic liquid for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 22, 1–3.
- Choe, H. S., Carroll, B. G., Pasquariello, D. M., and Abraham, K. M. (1997). Characterization of some polyacrylonitrile-based electrolytes. *Chemistry of materials*, 9(1), 369–379.
- Chu, A., and Braatz, P. (2002). Comparison of commercial

- supercapacitors and high-power lithium-ion batteries for power-assist applications in hybrid electric vehicles: I. Initial characterization. *Journal of power sources*, 112(1), 236–246.
- Conway, B. E. (1991). Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage. *Journal of the Electrochemical Society*, 138(6), 1539–1548.
- Conway, B. E. (1999). *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- Conway, B. E., Birss, V., and Wojtowicz, J. (1997). The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 66(1–2), 1–14.
- Conway, B. E., Bockris, J. M., and Ammar, I. A. (1951). The dielectric constant of the solution in the diffuse and Helmholtz double layers at a charged interface in aqueous solution. *Transactions of the Faraday Society*, 47, 756–766.
- Davis, G. D., Moshier, W. C., Long, G. G., and Black, D. R. (1991). Passive Film Structure of Supersaturated Al-Mo Alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 138(11), 3194–3199.
- Davis, J. R. (1993). *Aluminum and aluminum alloys*. ASM international.
- Diard, J. P., Le Canut, J. M., Le Gorrec, B., and Montella, C. (1998). Copper electrodisolution in 1 M HCl at low current densities. I. General steady-state study. *Electrochimica Acta*, 43(16–17), 2469–2483.
- Diggle, J. W., Downie, T. C., and Goulding, C. W. (1969). Anodic oxide films on aluminum. *Chemical Reviews*, 69(3), 365–405.
- Ding, M. S., Xu, K., Zhang, S. S., Amine, K., Henriksen, G. L., and Jow, T. R. (2001). Change of conductivity with salt content, solvent composition, and temperature for electrolytes of LiPF₆ in

- ethylene carbonate–ethyl methyl carbonate. *Journal of the Electrochemical Society*, 148(10), A1196–A1204.
- Dubal, D. P., Wu, Y. P., and Holze, R. (2016). Supercapacitors: from the Leyden jar to electric busses. *ChemTexts*, 2(3), 13.
- Dunn, B., Kamath, H., and Tarascon, J. M. (2011). Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. *Science*, 334(6058), 928–935.
- Frackowiak, E., and Beguin, F. (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39(6), 937–950.
- Gašparac, R., Martin, C. R., Stupnišek-Lisac, E., and Mandić, Z. (2000). In situ and ex situ studies of imidazole and its derivatives as copper corrosion inhibitors. II. AC impedance, XPS, and SIMS studies. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(3), 991–998.
- Gerelt-Od, B., Kim, H., Lee, U. J., Kim, J., Kim, N., Han, Y. J., Son, H., and Yoon, S. (2018). Potential Dependence of Gas Evolution in 18650 Cylindrical Lithium–Ion Batteries Using In–Situ Raman Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(2), A168–A174.
- Grahame, D. C. (1947). The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chemical reviews*, 41(3), 441–501.
- Gualous, H., Gallay, R., Al Sakka, M., Oukaour, A., Tala–Ighil, B., and Boudart, B. (2012). Calendar and cycling ageing of activated carbon supercapacitor for automotive application. *Microelectronics Reliability*, 52(9–10), 2477–2481.
- Guoy, G. (1910). Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte. *Journal de physique*, 9(4), 457–468.
- Habazaki, H., Nishimura, R., Okitsu, K., Inoue, H., Kiriya, I., Kataoka, F., Sakairi, M., and Takahashi, H. (2014). The effects

- of film thickness and incorporated anions on pitting corrosion of aluminum with barrier-type oxide films formed in neutral borate and phosphate electrolytes. *Journal of solid state electrochemistry*, 18(2), 369–376.
- Hahn, M., Barbieri, O., Campana, F. P., Kötz, R., and Gallay, R. (2006). Carbon based double layer capacitors with aprotic electrolyte solutions: the possible role of intercalation/insertion processes. *Applied physics A*, 82(4), 633–638.
- Hahn, M., Würsig, A., Gallay, R., Novák, P., and Kötz, R. (2005). Gas evolution in activated carbon/propylene carbonate based double-layer capacitors. *Electrochemistry Communications*, 7(9), 925–930.
- Hanna, O., Luski, S., and Aurbach, D. (2017). High-Voltage Supercapacitors with Solutions Based on Adiponitrile Solvent. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(2), A231–A236.
- Hannan, M. A., Hoque, M. M., Mohamed, A., and Ayob, A. (2017). Review of energy storage systems for electric vehicle applications: Issues and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69, 771–789.
- Helmholtz, H. V. (1879). Studien über electrische Grenzschichten. *Annalen der Physik*, 243(7), 337–382.
- Hoar, T. P., Mears, D. C., and Rothwell, G. P. (1965). The relationships between anodic passivity, brightening and pitting. *Corrosion Science*, 5(4), 279–289.
- Hu, C., Qu, W., Rajagopalan, R., and Randall, C. (2014). Factors influencing high voltage performance of coconut char derived carbon based electrical double layer capacitor made using acetonitrile and propylene carbonate based electrolytes. *Journal of Power Sources*, 272, 90–99.

- Ishimoto, S., Asakawa, Y., Shinya, M., and Naoi, K. (2009). Degradation responses of activated-carbon-based EDLCs for higher voltage operation and their factors. *Journal of the Electrochemical Society*, 156(7), A563–A571.
- Iwakura, C., Fukumoto, Y., Inoue, H., Ohashi, S., Kobayashi, S., Tada, H., and Abe, M. (1997). Electrochemical characterization of various metal foils as a current collector of positive electrode for rechargeable lithium batteries. *Journal of power sources*, 68(2), 301–303.
- Kalantary, M. R., Gabe, D. R., and Ross, D. H. (1992). A model for the mechanism of nickel fluoride cold sealing of anodized aluminium. *Journal of applied electrochemistry*, 22(3), 268–276.
- Kanamura, K., Hoshikawa, W., and Umegaki, T. (2002). Electrochemical Characteristics of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathodes with Ti or Al Current Collectors. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(3), A339–A345.
- Kanamura, K., Okagawa, T., and Takehara, Z. I. (1995). Electrochemical oxidation of propylene carbonate (containing various salts) on aluminium electrodes. *Journal of power sources*, 57(1–2), 119–123.
- Kanamura, K., Umegaki, T., Shiraishi, S., Ohashi, M., and Takehara, Z. I. (2002). Electrochemical Behavior of Al Current Collector of Rechargeable Lithium Batteries in Propylene Carbonate with LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, or $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}$. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(2), A185–A194.
- Kato, M., Uchida, E., and KUDO, T. (1984). Influence of Anion on the Breakdown Voltage of Barrier-Type Anodic Oxide Film on Aluminum. *J. Metal Finishing Soc. Japan*, 35(10), 475–479.
- Kawakita, J., and Kobayashi, K. (2000). Anodic oxidation behaviour of

- aluminium in propylene carbonate. *Journal of power sources*, 90(2), 182–187.
- Kawamura, T., Okada, S., and Yamaki, J. I. (2006). Decomposition reaction of LiPF₆-based electrolytes for lithium ion cells. *Journal of power sources*, 156(2), 547–554.
- Kawamura, T., Tanaka, T., Egashira, M., Watanabe, I., Okada, S., and Yamaki, J. I. (2005). Methyl difluoroacetate inhibits corrosion of aluminum cathode current collector for lithium ion cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(9), A459–A463.
- Kim, J., Kim, E., Lee, U., Lee, I., Han, S., Son, H., and Yoon, S. (2016). Nondisruptive In Situ Raman Analysis for Gas Evolution in Commercial Supercapacitor Cells. *Electrochimica Acta*, 219, 447–452.
- Koo, J., Lin, X., and Bagchi, S. (2017, June). RL-BLH: Learning-Based Battery Control for Cost Savings and Privacy Preservation for Smart Meters. *Dependable Systems and Networks (DSN), 2017 47th Annual IEEE/IFIP International Conference on*, 519–530.
- Kötz, R., and Carlen, M. (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 45(15–16), 2483–2498.
- Kötz, R., Hahn, M., and Gallay, R. (2006). Temperature behavior and impedance fundamentals of supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 154(2), 550–555.
- Kötz, R., Ruch, P. W., and Cericola, D. (2010). Aging and failure mode of electrochemical double layer capacitors during accelerated constant load tests. *Journal of power sources*, 195(3), 923–928.
- Krause, L. J., Lamanna, W., Summerfield, J., Engle, M., Korba, G., Loch, R., and Atanasoski, R. (1997). Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing

- perfluoroalkylsulfonfyl imides; new lithium salts for lithium-ion cells. *Journal of power sources*, 68(2), 320–325.
- Kühnel, R. S., and Balducci, A. (2014). Comparison of the anodic behavior of aluminum current collectors in imide-based ionic liquids and consequences on the stability of high voltage supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 249, 163–171.
- Kurzweil, P., and Chwistek, M. (2008). Electrochemical stability of organic electrolytes in supercapacitors: Spectroscopy and gas analysis of decomposition products. *Journal of Power Sources*, 176(2), 555–567.
- Li, F., Zhang, L., and Metzger, R. M. (1998). On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide. *Chemistry of materials*, 10(9), 2470–2480.
- Liu, Y., Zhang, B., Wang, F., Wen, Z., and Wu, Y. (2014). Nanostructured intercalation compounds as cathode materials for supercapacitors. *Pure and Applied Chemistry*, 86(5), 593–609.
- Lopez, S., Petit, J. P., Tourillon, G., Dunlop, H. M., and Butruille, J. R. (1998). Acid-Base Properties of Passive Films on Aluminum II. An X-Ray Photoelectron Spectroscopy and X-Ray Absorption Near Edge Structure Study. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(3), 829–834.
- Lux, S. F., Lucas, I. T., Pollak, E., Passerini, S., Winter, M., and Kostecki, R. (2012). The mechanism of HF formation in LiPF₆ based organic carbonate electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 14(1), 47–50.
- Markovsky, B., Amalraj, F., Gottlieb, H. E., Gofer, Y., Martha, S. K., and Aurbach, D. (2010). On the electrochemical behavior of aluminum electrodes in nonaqueous electrolyte solutions of lithium salts. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(4), A423–A429.

- Marsh, H., and Reinoso, F. R. (2006). *Activated carbon*. Elsevier.
- Masuda, H., Yotsuya, M., Asano, M., Nishio, K., Nakao, M., Yokoo, A., and Tamamura, T. (2001). Self-repair of ordered pattern of nanometer dimensions based on self-compensation properties of anodic porous alumina. *Applied Physics Letters*, 78(6), 826–828.
- Matsumoto, K., Inoue, K., Nakahara, K., Yuge, R., Noguchi, T., and Utsugi, K. (2013). Suppression of aluminum corrosion by using high concentration LiTFSI electrolyte. *Journal of Power Sources*, 231, 234–238.
- Mayer, S. T., Pekala, R. W., and Kaschmitter, J. L. (1993). The Aerocapacitor: An Electrochemical Double-Layer Energy-Storage Device. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(2), 446–451.
- Mihailescu, B., Bonea, A., Brodeala, A., Vasile, A., and Svasta, P. (2012, November). Hybrid supercapacitor–battery electric system for powering an electric motor. *Proceedings of SPIE Vol. 8411*, 8411–8418.
- Miller, J. R. (2007). A brief history of supercapacitors. *Battery+ Energy Storage Technology*, 61–78.
- Miller, J. R., and Simon, P. (2008). Electrochemical capacitors for energy management. *Science magazine*, 321(5889), 651–652.
- Miller, J. R., and Simon, P. (2008). Fundamentals of electrochemical capacitor design and operation. *Electrochemical Society Interface*, 17(1), 31–32.
- Morita, M., Shibata, T., Yoshimoto, N., and Ishikawa, M. (2002). Anodic behavior of aluminum in organic solutions with different electrolytic salts for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 47(17), 2787–2793.
- Morita, M., Shibata, T., Yoshimoto, N., and Ishikawa, M. (2003). Anodic behavior of aluminum current collector in LiTFSI

- solutions with different solvent compositions. *Journal of power sources*, 119, 784–788.
- Mozalev, A., Poznyak, A., Mozaleva, I., and Hassel, A. W. (2001). The voltage–time behaviour for porous anodizing of aluminium in a fluoride–containing oxalic acid electrolyte. *Electrochemistry communications*, 3(6), 299–305.
- Mun, J., Yim, T., Choi, C. Y., Ryu, J. H., Kim, Y. G., and Oh, S. M. (2010). Linear–sweep thermammetry study on corrosion behavior of Al current collector in ionic liquid solvent. *Electrochemical and Solid–State Letters*, 13(8), A109–A111.
- Myung, S. T., Hitoshi, Y., and Sun, Y. K. (2011). Electrochemical behavior and passivation of current collectors in lithium–ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 21(27), 9891–9911.
- Myung, S. T., Sasaki, Y., Sakurada, S., Sun, Y. K., and Yashiro, H. (2009). Electrochemical behavior of current collectors for lithium batteries in non–aqueous alkyl carbonate solution and surface analysis by ToF–SIMS. *Electrochimica Acta*, 55(1), 288–297.
- Nadherna, M., Dominko, R., Hanzel, D., Reiter, J., and Gaberscek, M. (2009). Electrochemical behavior of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ with ionic liquids at elevated temperature. *Journal of the Electrochemical Society*, 156(7), A619–A626.
- Nishino, A., and Naoi, K. (2006). *Technologies and materials for advanced EDLC*, CMC.
- Obreja, V. V. (2008). On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material—a review. *Physica E: Low–dimensional Systems and Nanostructures*, 40(7), 2596–2605.
- Ocal, C., Basurco, B., and Ferrer, S. (1985). An ISS–XPS study on the oxidation of Al (111); identification of stoichiometric and reduced

- oxide surfaces. *Surface Science*, 157(1), 233–243
- Pandolfo, A. G., and Hollenkamp, A. F. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of power sources*, 157(1), 11–27.
- Pashutski, A., Hoffman, A., and Folman, M. (1989). Low temperature XPS and AES studies of O₂ adsorption on Al (100). *Surface Science*, 208(3), L91–L97.
- Pell, W. G., and Conway, B. E. (1996). Quantitative modeling of factors determining Ragone plots for batteries and electrochemical capacitors. *Journal of power sources*, 63(2), 255–266.
- Peng, C., Yang, L., Zhang, Z., Tachibana, K., and Yang, Y. (2007). Anodic behavior of Al current collector in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide ionic liquid electrolytes. *Journal of Power Sources*, 173(1), 510–517.
- Peng, C., Yang, L., Zhang, Z., Tachibana, K., Yang, Y., and Zhao, S. (2008). Investigation of the anodic behavior of Al current collector in room temperature ionic liquid electrolytes. *Electrochimica Acta*, 53(14), 4764–4772.
- Reyes, M., martinez, O., Gil, I., Domingez, E., Vazquez, S., McGrath, K., and Beez, W. (2015, march). Flexible and cost effective hybrid energy storage system based on batteries and ultracapacitors. *Industrial Technology (ICIT), 2015 IEEE International Conference on*. 1013–1018.
- Plichta, E. J., and Behl, W. K. (2000). A low-temperature electrolyte for lithium and lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 88(2), 192–196.
- Plitz, I., DuPasquier, A., Badway, F., Gural, J., Pereira, N., Gmitter, A., and Amatucci, G. G. (2006). The design of alternative

- nonaqueous high power chemistries. *Applied Physics A*, 82(4), 615–626.
- Pyun, S. I. and Kim, J. D. (1995). Effects of electrolyte composition and applied potential on the repassivation kinetics of pure aluminium. *Electrochimica Acta*, 40(12), 1863–1869.
- Qu, D., and Shi, H. (1998). Studies of activated carbons used in double-layer capacitors. *Journal of Power Sources*, 74(1), 99–107.
- Roberge, P. R. (2008). *Corrosion Engineering*. New York, NY, USA:: McGraw–Hill.
- Rodriguez–Reinoso, F., and Molina–Sabio, M. (1998). Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in colloid and interface science*, 76, 271–294.
- Ruch, P. W., Cericola, D., Foelske, A., Kötz, R., and Wokaun, A. (2010). A comparison of the aging of electrochemical double layer capacitors with acetonitrile and propylene carbonate–based electrolytes at elevated voltages. *Electrochimica Acta*, 55(7), 2352–2357.
- Ruch, P. W., Cericola, D., Foelske, A., Kötz, R., and Wokaun, A. (2010). Aging of electrochemical double layer capacitors with acetonitrile–based electrolyte at elevated voltages. *Electrochimica Acta*, 55(15), 4412–4420.
- Saleem, A. M., Desmaris, V., and Enoksson, P. (2016). Performance enhancement of carbon nanomaterials for supercapacitors. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 1–17.
- Sarangapani, S., Tilak, B. V., and Chen, C. P. (1996). materials for electrochemical capacitors theoretical and experimental constraints. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(11), 3791–3799.
- Sato, N. (1982). Anodic breakdown of passive films on metals. *Journal of the Electrochemical Society*, 129(2), 255–260.

- Scaduto, G., Santamaria, M., Bocchetta, P., and Di Quarto, F. (2014). The effect of hydration layers on the anodic growth and on the dielectric properties of Al_2O_3 for electrolytic capacitors. *Thin Solid Films*, 550, 128–134.
- Simon, P., and Gogotsi, Y. (2008). materials for electrochemical capacitors. *Nature materials*, 7(11), 845–854.
- Simon, P., Gogotsi, Y., and Dunn, B. (2014). Where do batteries end and supercapacitors begin?. *Science*, 343(6176), 1210–1211.
- Song, S. W., Richardson, T. J., Zhuang, G. V., Devine, T. M., and Evans, J. W. (2004). Effect on aluminum corrosion of LiBF_4 addition into lithium imide electrolyte; a study using the EQCM. *Electrochimica Acta*, 49(9–10), 1483–1490.
- Stern, M., and Geary, A. L. (1957). Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *Journal of the electrochemical society*, 104(1), 56–63.
- Stern, O. (1924). Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 30(21-22), 508–516.
- Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., and Ruoff, R. S. (2008). Graphene-based ultracapacitors. *Nano letters*, 8(10), 3498–3502.
- Strohmeier, B. R. (1989). Surface characterization of aluminum foil annealed in the presence of ammonium fluoborate. *Applied surface science*, 40(3), 249–263.
- Suresh, P., Shukla, A. K., Shivashankar, S. A., and Munichandraiah, N. (2002). Electrochemical behaviour of aluminium in non-aqueous electrolytes over a wide potential range. *Journal of power sources*, 110(1), 11–18.
- Szklarska-Smialowska, Z. (1999). Pitting corrosion of aluminum. *Corrosion science*, 41(9), 1743–1767.

- Tachibana, K., Sato, Y., Nishina, T., Endo, T., Matsuki, K., and Ono, S. (2001). Passivity of aluminum in organic electrolytes for lithium batteries (1) film growing mechanism. *Electrochemistry*, 69(9), 670–680.
- Tateishi, K., Ogino, H., Waki, A., Ohishi, T., Murakami, M., Asoh, H., and Ono, S. (2013). Anodization Behavior of Aluminum in Ionic Liquids with a Small Amount of Water. *Electrochemistry*, 81(6), 440–447.
- Tateishi, K., Waki, A., Ogino, H., Ohishi, T., and Murakami, M. (2012). Formation of Al₂O₃ Film and AlF₃ Containing Al₂O₃ Film by an Anodic Polarization of Aluminum in Ionic Liquids. *Electrochemistry*, 80(8), 556–560.
- Textor, M., and Grauer, R. (1983). A photo–electron and secondary ion mass spectrometric study of the chemical composition of thermal oxide layers on technically pure aluminium. *Corrosion Science*, 23(1), 41–53.
- Thompson, G. E., and Wood, G. C. (1983). *Corrosion: aqueous processes and passive films*. Treatise on materials science and technology Scully JC, 23, 205–329.
- Tourillon, G., Lacaze, P. C., and Dubois, J. E. (1979). Electrochemical formation of thin polyacetonitrile films on a pt surface: Pmt, ir, xps and sims analyses and study of formation mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 100(1–2), 247–262.
- Ue, M. (1994). Conductivities and ion association of quaternary ammonium tetrafluoroborates in propylene carbonate. *Electrochimica Acta*, 39(13), 2083–2087.
- Ue, M. (2007). Chemical capacitors and quaternary ammonium salts. *Electrochemistry*, 75(8), 565–572.

- Ue, M., Ida, K., and Mori, S. (1994). Electrochemical properties of organic liquid electrolytes based on quaternary onium salts for electrical double-layer capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 141(11), 2989–2996.
- Vazquez, S., Lukic, S. M., Galvan, E., Franquelo, L. G., and Carrasco, J. M. (2010). Energy storage systems for transport and grid applications. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 57(12), 3881–3895.
- Wakihara, M. (2001). Recent developments in lithium ion batteries. *materials Science and Engineering: R: Reports*, 33(4), 109–134.
- Wang, D., Geng, Z., Li, B., and Zhang, C. (2015). High performance electrode materials for electric double-layer capacitors based on biomass-derived activated carbons. *Electrochimica Acta*, 173, 377–384.
- Wang, H., Yoshio, M., Thapa, A. K., and Nakamura, H. (2007). From symmetric AC/AC to asymmetric AC/graphite, a progress in electrochemical capacitors. *Journal of power sources*, 169(2), 375–380.
- Wang, X., Yasukawa, E., and Mori, S. (2000). Inhibition of anodic corrosion of aluminum cathode current collector on recharging in lithium imide electrolytes. *Electrochimica Acta*, 45(17), 2677–2684.
- Winter, M., and Brodd, R. J. (2004). What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?. *Chemical reviews*, 104, 4245–4269.
- Wood, G. C., Skeldon, P., Thompson, G. E., and Shimizu, K. (1996). A model for the incorporation of electrolyte species into anodic alumina. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(1), 74–83.
- Xu, K. (2004). Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical reviews*, 104(10), 4303–4418.

- Yang, H., Kwon, K., Devine, T. M., and Evans, J. W. (2000). Aluminum corrosion in lithium batteries an investigation using the electrochemical quartz crystal microbalance. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(12), 4399–4407.
- Yang, Z., Zhang, J., Kintner–Meyer, M. C., Lu, X., Choi, D., Lemmon, J. P., and Liu, J. (2011). Electrochemical energy storage for green grid. *Chemical reviews*, 111(5), 3577–3613.
- Zakeri, B., and Syri, S. (2015). Electrical energy storage systems: A comparative life cycle cost analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 569–596.
- Zhang, J., and Zhao, X. S. (2012). On the configuration of supercapacitors for maximizing electrochemical performance. *ChemSusChem*, 5(5), 818–841.
- Zhang, S., Ding, M. S., and Jow, T. R. (2001). Self–discharge of Li/LixMn₂O₄ batteries in relation to corrosion of aluminum cathode substrates. *Journal of power sources*, 102(1–2), 16–20.
- Zhang, S. S., and Jow, T. R. (2002). Aluminum corrosion in electrolyte of Li–ion battery. *Journal of Power Sources*, 109(2), 458–464.
- Zhang, X., Winget, B., Doeff, M., Evans, J. W., and Devine, T. M. (2005). Corrosion of aluminum current collectors in lithium–ion batteries with electrolytes containing LiPF₆. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(11), B448–B454.
- Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A., Xia, T., Dong, H., Li, X., and Zhang, L. (2009). Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *International journal of hydrogen energy*, 34(11), 4889–4899.
- Zheng, J. P., Huang, J., and Jow, T. R. (1997). The limitations of energy density for electrochemical capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(6), 2026–2031.

Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., and Zhang, J. (2015).
A review of electrolyte materials and compositions for
electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 44(21),
7484–7539.



ABSTRACT

Electrochemical characteristics analysis and
performance improvement of Al current collector
in EDLC electrolyte

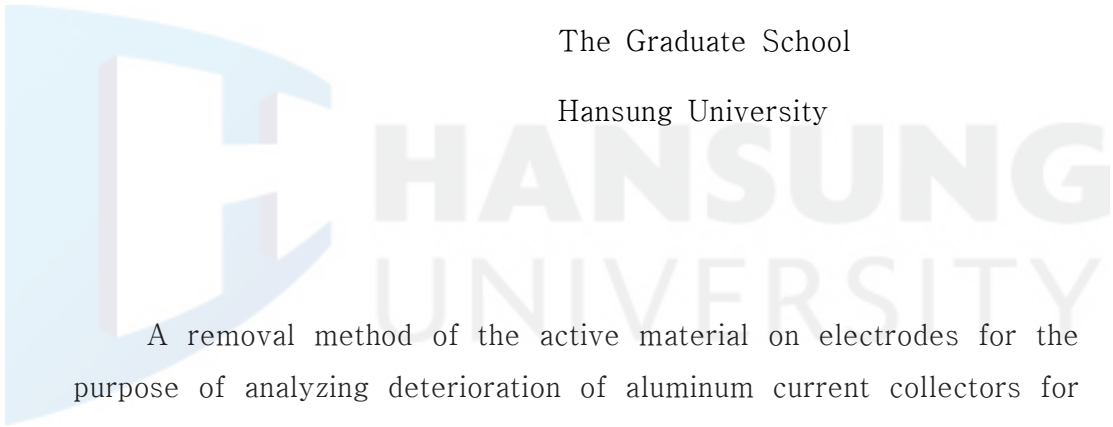
LEE, Mun-Soo

Major in Smart Convergence Consulting

Dept. of Smart Convergence Consulting

The Graduate School

Hansung University



A removal method of the active material on electrodes for the purpose of analyzing deterioration of aluminum current collectors for EDLC was established, and electrochemical properties of various types of aluminum were investigated in 1M TEABF₄/ACN, an organic electrolyte for EDLC. As a result, the higher the purity, the lower the capacitance, and the higher the withstand voltage, the electrochemical stability of the aluminum showed be to higher. Through the gas generation experiment, the prediction that the difference in the gas production amount in the cell due to the difference of the electrochemical stability of aluminum was proved to be valid. As a result of the experiment, the difference in the amount of gas production was confirmed in the order of the low purity etched foil > the low purity formed foil > the high purity current

collector > low capacitance high purity current collector.

The surface of the current collector was analyzed by XPS to study the mechanism of the corrosion of the aluminum current collector by the electrolyte, and formation of the passivation film in the form of Al-F on the aluminum surface due to the corrosion reaction of F^- was observed. The amount of the aluminum current collector reacted with the electrolytic solution was calculated through the gas generation experiment, and the amount of the H_2 gas that can be produced by the reaction was calculated stoichiometrically. As a result, gas generation mechanism was newly established as one of the failure modes in EDLC by revealing that the corrosion reaction caused by the aluminum current collector in the electrolyte is directly related to the generation of H_2 gas at the cathode. Based on the above experimental results, high temperature load test of the EDLC cell using the low purity but electrochemically stabilized modified foil as the current collector was performed. Result verified the electrochemical stability of the cell was improved as well, and thus, established a method of using low cost low purity etched foil as a current collector for EDLC.