

섬유형 슈퍼커패시터의 겔 전해질 설계에 따른 전기화학적 거동

박진희¹ · 안진형^{1,2†}

¹경상국립대학교 에너지공학과

²경상국립대학교 미래융복합기술연구소

Electrochemical Behavior of Fibrous Supercapacitor According to the Design of Gel-Electrolyte

Jinhui Park¹ and Geon-Hyoung An^{1,2†}

¹Department of Energy Engineering, Gyeongsang National University, Jinju, Republic of Korea

²Future Convergence Technology Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju, Republic of Korea

(Received March 3, 2021 : Revised March 22, 2021 : Accepted March 22, 2021)

Abstract Electronic textiles promise to provide an intelligent platform to enlarge the scope of wearable electronic applications. Therefore, the combination of flexible energy storage devices into wearable systems is a key for operating these electronic textiles during bending, knotting, and rolling. Nonetheless, the application of fibrous supercapacitors consisting of a gel-electrolyte and carbon fiber electrode is still obstructed by low capacitance, low rate-performance, and poor cycling stability owing to the inefficient interface between the gel-electrolyte and electrode. Here, a fibrous supercapacitor is obtained using an optimized gel-electrolyte that improves the ionic diffusion capability. The optimized fibrous supercapacitor shows a superior electrochemical performance, including high specific capacitance of 41 mF cm^{-2} at current density of $2.0 \mu\text{A cm}^{-2}$, high-rate performance with 17 mF cm^{-2} at a current density of $15.0 \mu\text{A cm}^{-2}$, and outstanding cycling stability (88 % after 3,000 cycles at a current density of $200.0 \mu\text{A cm}^{-2}$). The excellent energy storage performance is mainly attributed to the optimized interface between the gel-electrolyte and electrode material, leading to an improved ionic diffusion capability.

Key words energy, material, supercapacitor, gel-electrolyte, interface engineering.

1. 서 론

최근 4차 산업혁명을 주도하고 있는 인공지능(artificial intelligence, AI), 클라우드 컴퓨팅, 사물인터넷(IoT), 빅데이터 등의 기술 확산과 소재 및 부품 기반의 반도체, 센서, 디스플레이 등의 기술이 빠른 속도로 발전하면서 다양한 형태의 웨어러블 디바이스가 등장하고 있다. 스마트폰과 연동되어 손목에서 이용하는 헬스 밴드 및 스마트 워치는 이미 대중적인 인기를 얻고 있으며, 더 나아가서는 이어웨어, 신발, 조끼, 홀로렌즈, 전자 안경 등 다양한 형태의 신체에서 이용할 수 있는 웨어러블 디바이스에 대해 연구 및 개발이 진행되고 있다.

이렇게 주목받고 있는 웨어러블 디바이스는 고성능, 저충량, 저 모듈러스 및 우수한 기계적 유연성이 요구되며, 디바이스에 꾸준한 전력을 공급하기 위해서는 우수한 유연성을 지닌 슈퍼커패시터 및 배터리와 같은 에너지를 저장할 수 있는 성능을 지닌 에너지 저장 장치와의 통합 시스템이 필수적으로 요구된다.¹⁻³⁾ 이에 따라서 최근 개발되고 있는 섬유형의 슈퍼커패시터 및 배터리는 다기능 웨어러블 전자장치에 적용될 수 있는 새로운 에너지 저장장치로, 뛰어난 유연성을 가지며, 다양한 모양으로 제작이 용이해 미래형 섬유 및 전자의류에 적용이 확대될 전망이다.⁴⁻⁶⁾

한편, 다양한 에너지 저장 장치 중 슈퍼커패시터는, 배

[†]Corresponding author

E-Mail : ghan@gnu.ac.kr (G.-H. An, Gyeongsang Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

터리에 비해 구성이 단순하고, 급속 충·방전이 가능하며 긴 수명 주기를 가져, 웨어러블 디바이스의 에너지 저장장치로 사용되기에 유망한 후보군 중 하나이다.^{7,9)} 이러한 섬유형 슈퍼커패시터는 뛰어난 기계적 유연성과 착용성, 가벼운 무게 및 작은 부피로 점점 더 많은 관심을 받고 있으며, 기존의 평판형의 슈퍼커패시터와 달리 웨어러블 섬유/직물 전자 제품의 유연한 전원으로 직접 사용될 수 있는 장점이 있다. 특히, 전기 이중층 커패시터(electric double layer capacitors, EDLC)를 기반으로 하는 섬유형 슈퍼커패시터는 쉽게 맞춤형 제작할 수 있는 단순한 제조 공정, 높은 전력밀도 및 장기적인 커패시턴스 안정성으로 인해 웨어러블 디바이스에서 통합 에너지 저장장치로 사용되기에 더욱 적합하다.^{2,3)}

그러나, 섬유형 슈퍼커패시터는 전극재료를 비표면적이 비교적 낮은 탄소섬유를 사용함에 따라 기존의 활성탄소를 이용하는 평판형 슈퍼커패시터에 비해 낮은 커패시턴스를 보유하고 있다. 이에 따라, 개선된 에너지 저장성능과 안정적인 기계적 유연성을 위해서 섬유형 슈퍼커패시터에서의 전극 및 전해질의 계면을 엔지니어링 하는 연구에 대한 관심이 증가하고 있다.^{2,4,6)}

따라서, 본 연구에서는 이러한 문제점을 보완하기 위해서 섬유형 슈퍼커패시터에 이용되는 겔 전해질의 최적 조건을 탐색함으로써 이에 따른 전기화학적 거동을 분석하고 에너지 저장성능을 개선하는 연구를 진행하였다. 섬유형 슈퍼커패시터의 전극재료 및 집전체로는 탄소 섬유를 이용하였으며 전해질로는 고분자 기반의 겔 전해질을 이용하였다. 특히 겔 전해질의 최적화를 위하여 전기 이중층을 유도하는 인산 염의 농도를 단계별로 증가시키며 전기화학적 거동을 규명하였다.

2. 실험 방법

전기 이중층을 기반으로 하는 섬유형 슈퍼커패시터를 제작하기 위하여 탄소 섬유다발은 양극 및 음극의 전극 소재 및 집전체로 동시에 이용되었고 고분자 겔은 전해질로 이용되었다. 겔 전해질의 경우 폴리비닐(polyvinyl alcohol, PVA)을 증류수에 넣은 뒤 80 °C에서 균일하게 투명하게 될 때까지 교반시켰다. 그 후에 인산(phosphoric acid, H₃PO₄)을 첨가하여 겔 전해질을 제조하였다. 이때, 본 논문에서는 인산의 농도를 2M, 3M 및 4M로 단계별로 제어한 겔 전해질을 통해 제작된 섬유형 슈퍼커패시터를 2M-FSC, 3M-FSC 및 4M-FSC로 각각 언급될 것이다. 여기서 FSC는 fibrous supercapacitor의 약어 표현이다. 브러쉬 코팅법을 이용하여 제작된 겔 전해질을 탄소 섬유의 표면에 코팅을 진행한 뒤 건조를 진행하였다. 탄소 섬유 표면에 코팅된 겔 전해질은 이온의

이동통로 역할을 할 뿐만 아니라 음극과 양극의 직접적인 접촉을 차단하여 전기적 단락을 방지시키는 역할을 수행한다. 그 뒤에 각각 표면에 전해질이 코팅된 탄소 섬유를 서로 엇갈리게 꼬아 최적의 체적을 확보함과 동시에 기계적 유연성을 확보하였다. 전계 방사형 주사전자 현미경(field emission scanning microscopy, FESEM, the Core-Facility Center of Gyeongsang National University)을 이용하여 탄소 섬유 및 섬유형 슈퍼커패시터의 형태 및 구조 분석을 진행하였다. 전극 소재 및 집전체로 이용된 탄소섬유의 결정구조를 규명하기 위해서 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, the Core-Facility Center of Gyeongsang National University)을 활용하였다. 또한, 공기 분위기하에서 300 °C에서 800 °C까지 분당 10 °C로 승온하면서 진행한 열 중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA, the Core-Facility Center of Gyeongsang National University)을 통하여 탄소 섬유의 내용물을 분석하였다. 제작된 섬유형 슈퍼커패시터의 전기화학적 거동을 분석하기 위하여 10⁻²에서 10⁵ Hz의 주파수 범위에서 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 및 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 각각 수행하였다. 제작된 섬유형 슈퍼커패시터의 에너지 저장 성능 평가는 0.0 ~ 1.0 V의 전압범위 및 2.0 ~ 15.0 μA cm⁻²의 전류밀도 범위에서 충·방전 실험(charging-discharging test)을 통해 진행하였다. 또한, 고 전류에서의 수명 안정성 평가를 진행하기 위하여 200.0 μA cm⁻²의 전류밀도로 3,000회 충·방전 평가를 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1는 전기 이중층 기반의 섬유형 슈퍼커패시터의 제작 모식도를 나타낸다. 탄소 섬유다발[Fig. 1(a)]은 음극과 양극의 전극 소재 및 집전체로 이용되었다. 탄소 섬유다발은 높은 패킹 밀도를 달성하기 위해 단단히 조여졌다[Fig. 1(b)]. 그 후 Fig. 1(c)에서 보여지는 것과 같이 제조된 겔 전해질을 브러쉬 코팅법을 이용하여 탄소 섬유 표면에 고르게 코팅을 진행하였고, 또한 겔 전해질의 코팅을 통하여 에너지를 저장하는 영역과 에너지를 외부 회로로 전달하는 리드 영역으로 구분하였다. 마지막으로 겔 전해질이 코팅된 두 탄소 섬유 가닥을 서로 꼬아 최적의 체적 확보 및 안정적인 기계적 유연성을 확보하였다[Fig. 1(d)].

섬유형 슈퍼커패시터의 전극 및 집전체로 사용된 탄소 섬유의 형상을 분석하기 위해 전계 방사형 주사전자 현미경 분석을 진행하였고, Fig. 2는 각각 저 배율[Fig. 2(a)] 및 고 배율[Fig. 2(b)]의 전계 방사형 주사전자 현미경 이미지를 나타낸다. 탄소 섬유는 개별적인 필라멘

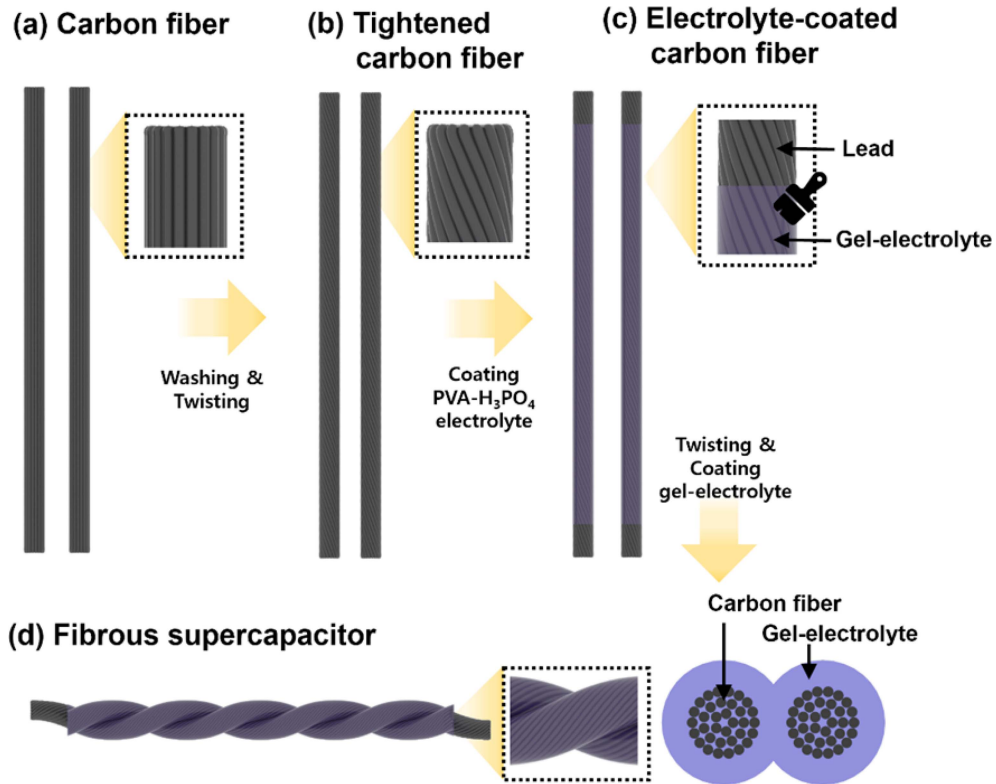


Fig. 1. Schematic illustration of the fabrication process for fibrous supercapacitors: (a) carbon fiber; (b) tightened carbon fiber; (c) electrolyte-coated carbon fiber; (d) fibrous supercapacitor (FSC).

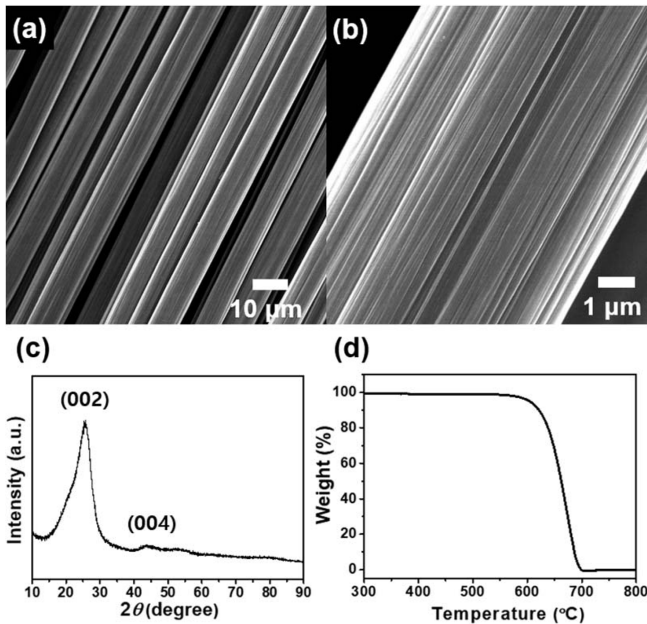


Fig. 2. Morphological characterization of carbon fiber: (a) low-magnification and (b) high-magnification SEM images; (c) XRD pattern; (d) TGA curve.

트 구조를 지니고 있고, 평평한 표면과 함께 7~10 μm의 직경을 지니고 있다. Fig. 2(c)는 탄소 섬유

회절 분석 결과를 나타내며, 샘플은 26.5°와 54.6°에서 피크를 보이는데, 이는 각각 흑연의 (002)면과 (004)면에 대한 회절 피크를 의미한다.¹⁰⁻¹²⁾ Fig. 2(d)는 탄소 섬유의 내용물을 분석하기 위해 300~800 °C에서 실시한 열중량 분석 결과를 나타낸다. 탄소 섬유는 100%의 중량 손실을 갖는 것을 확인할 수 있으며 이는 섬유를 구성하고 있는 탄소 외에 불순물이 포함되어있지 않음을 의미한다.¹³⁾

Fig. 3(a)에서 보여지는 것처럼 제작된 섬유형 슈퍼커패시터에서 겔 전해질이 코팅되어 에너지를 저장하는 영역은 8 cm이고, 생성된 에너지를 외부 회로로 연결하는 리드 영역은 각각 2 cm로 구성하였다. 이러한 섬유형 슈퍼커패시터 구성은 추가적인 리드 소재를 부착하지 않음으로써 우수한 기계적 유연성을 확보할 수 있다. 더 나아가서 섬유형 슈퍼커패시터의 구성 및 형상을 확인하기 위하여 전계 방사형 주사전자 현미경 분석을 통한 단면 분석을 실시하였다. 섬유형 슈퍼커패시터인 2M-FSC, 3M-FSC 및 4M-FSC의 음극 및 양극은 450~600 μm의 직경을 지니고 있으며 겔 전해질에 의해 명확하게 분리되었음을 저 배율 이미지인 Fig. 3(b)-(d)를 통해 확인할 수 있다. 이는 별도의 분리막 소재를 포함하지 않았음에도 불구하고 전기적 단락을 방지하는 역할을 수행한

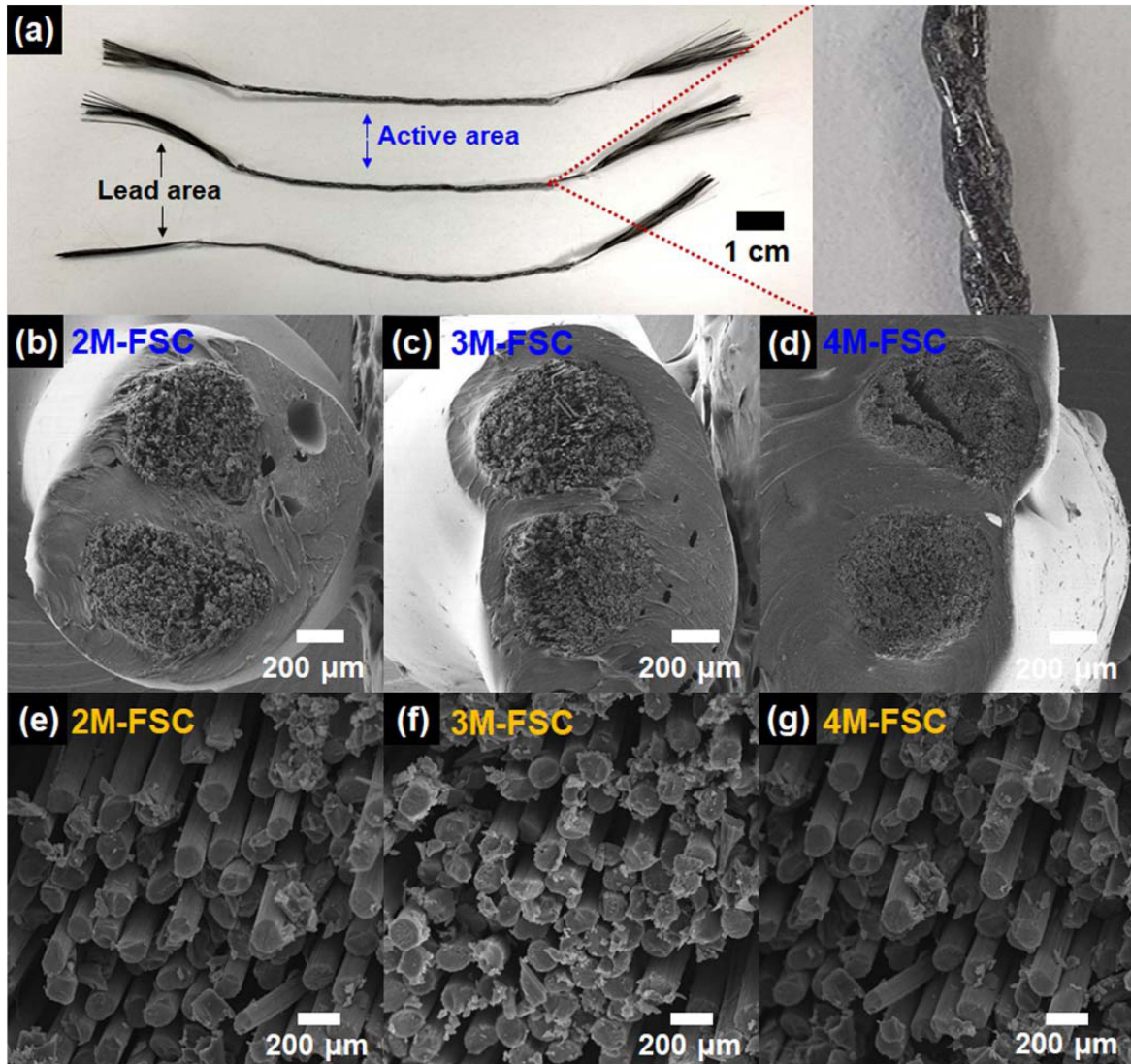


Fig. 3. (a) Photographic image of the fabricated fibrous supercapacitors. Morphological characterization of the 2M-FSC, 3M-FSC and 4M-FSC: (b–d) low-magnification and (e–g) high-magnification SEM images.

다. 또한 전극으로 이용되는 탄소 섬유는 전해질에 의해 뻣뻣하고 단단하게 둘러 쌓여 있으며 이는 전기 이중층 기반의 에너지를 저장하는 계면 역할을 수행하게 된다. 특히, 고 배율 이미지인 Fig. 3(e)–(g)를 통해서 탄소 섬유 다발을 확인할 수 있으며, 본 연구에서는 3,000 가닥으로 구성된 탄소 섬유를 이용하였다. 뻣뻣하게 구성된 다수의 탄소 섬유는 겔 전해질과의 많은 접촉면적을 제공하여 에너지 저장능력을 확보하는데 유리하다.

Fig. 4는 섬유형 슈퍼커패시터의 겔 전해질 설계에 따른 전기화학적 분석 결과이다. Fig. 4(a)는 2M-FSC, 3M-FSC 및 4M-FSC에 대하여 전기화학적 임피던스 분광법을 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz의 주파수 범위와 함께 5 mV 교류 진폭으로 측정하여 확보한 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)이다. Fig. 4(a)에 개시한 나이퀴스트 선도에서 전하이동

저항(charge transfer resistance, R_{ct}) 및 와버그 저항(Warburg impedance)에 대하여 확인이 가능하다. 고 주파수영역에서 보이는 것처럼 3M-FSC 및 4M-FSC 경우 $Z'(\Omega)$ 크기가 2M-FSC에 비해 작은 것을 나타내고 이는 개선된 전하이동 저항을 의미한다. 또한 와버그 저항을 의미하는 직선 구간의 경우 4M-FSC의 기울기가 크음을 보이는데, 이는 겔 전해질 내 높은 인산의 농도로 인하여 이온 확산 능력을 효과적으로 향상시켰기 때문으로 판단된다.

Fig. 5(a)는 증가하는 전류밀도에 따른 충·방전 실험을 통해 계산된 커패시턴스 값을 나타낸다. $2.0 \mu\text{A cm}^{-2}$ 의 전류밀도에서 2M-FSC, 3M-FSC 및 4M-FSC의 커패시턴스는 각각 19 mF cm^{-2} , 24 mF cm^{-2} 및 41 mF cm^{-2} 으로 얻어졌다. 여기서 가장 높은 커패시턴서를 나타낸

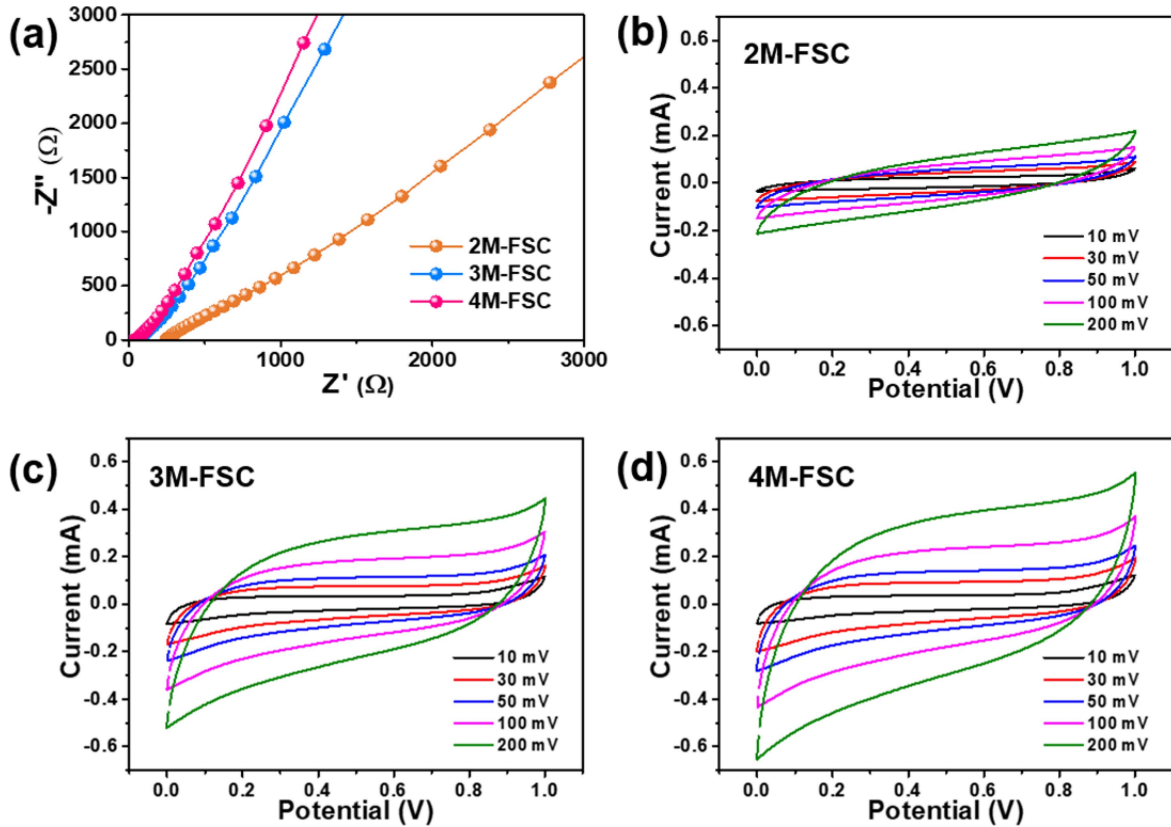


Fig. 4. (a) The electrochemical impedance spectra (EIS) of the 2M-FSC, 3M-FSC and 4M-FSC. Cyclic voltammetry (CV) curves of (b) 2M-FSC, (c) 3M-FSC and (d) 4M-FSC at scan rates of 10, 30, 50, 100, and 200 mV s^{-1} .

4M-FSC는 겔 전해질 내 높은 인산 염의 농도로 인하여 더 많은 전기 이중층을 형성하였기 때문이다. 또한, $15.0 \mu\text{A cm}^{-2}$ 높은 전류밀도에서 각각 2mF cm^{-2} , 9mF cm^{-2} 및 17mF cm^{-2} 의 커패시턴스를 보였다. 이와 같이 제작된 모든 섬유형 슈퍼커패시터는 전류밀도가 증가할수록 커패시턴스가 감소하는 경향을 나타냈었는데 이는 빠른 충·방전 시간하에서 충분하지 못한 이온 확산이 이루어지지 못했기 때문이다. 그럼에도 불구하고 4M-FSC의 경우 $2.0 \mu\text{A cm}^{-2}$ 부터 $15.0 \mu\text{A cm}^{-2}$ 까지의 전류밀도 하에서도 41%의 우수한 커패시턴스 유지율을 확보하였다. 이러한 성능은 최적화된 전해질 설계로 인하여 충분한 이온 확산 경로를 확보하였으므로 판단된다. 또한 인산의 농도를 4M를 초과하여 겔 전해질 내에 포함시켰을 경우에는 전해질의 점도가 높아 섬유형 슈퍼커패시터 제작이 불가능하였다. Fig. 5(b)는 실제 전자산업에서 중대시하는 성능인 고 전류 밀도에서 긴 사이클 안정성 특성을 보여준다 2M-FSC, 3M-FSC 및 4M-FSC의 $200.0 \mu\text{A cm}^{-2}$ 의 전류밀도에서 3,000회 충·방전 후의 유지율은 각각 80%, 83% 및 88%로 얻어졌다. 특히, 4M-FSC의 경우 가장 우수한 커패시턴스 유지율을 보이는데, 이는 최적화된 겔 전해질이 탄소 섬유전극 표면

위에 균일하게 코팅되어 이온 확산 능력을 효율적으로 향상하였기 때문으로 판단된다.

2M-FSC, 3M-FSC 및 4M-FSC 제작에 이용된 겔 전해질의 전기화학적 안정성을 분석하기 위하여 3,000회의 충·방전 측정이 끝난 후에 전기화학적 임피던스 분광법을 통하여 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)를 확보하여 Fig. 5(c)-(e)에 나타내었다. 2M-FSC 및 3M-FSC과 비교하여 4M-FSC의 경우 초기 값과 거의 유사한 와버그 저항임을 확인할 수 있었다. 이는 최적화된 겔 전해질이 탄소 섬유다발 사이에서 충분한 이온 확산거동을 제공할 수 있는 안정성을 보유하고 있음을 의미한다.

Fig. 6(a)은 충·방전 측정을 통해 얻어진 커패시턴스를 이용하여 계산된 에너지 밀도 및 파워밀도를 나타낸 라곤 도표이다. 최적화된 겔 전해질을 이용하여 제작된 4M-FSC의 경우에 $18 \mu\text{W cm}^{-2}$ 의 파워밀도에서 $5.1 \mu\text{Wh cm}^{-2}$ 의 에너지 밀도를 나타냈으며, 특히, $360 \mu\text{W cm}^{-2}$ 의 높은 파워밀도에서 $1.8 \mu\text{Wh cm}^{-2}$ 의 높은 에너지 밀도 유지율을 보유하고 있었다. Fig. 6(b)은 4M-FSC의 기계적 유연성 측정하에서 얻어진 커패시턴스 유지율을 나타낸다. 꼬고, 매듭지고, 말려있음에도 불구하고 우수한 커패시턴스 유지율을 나타냈고 이는 탄소 섬유 전극과 겔 전

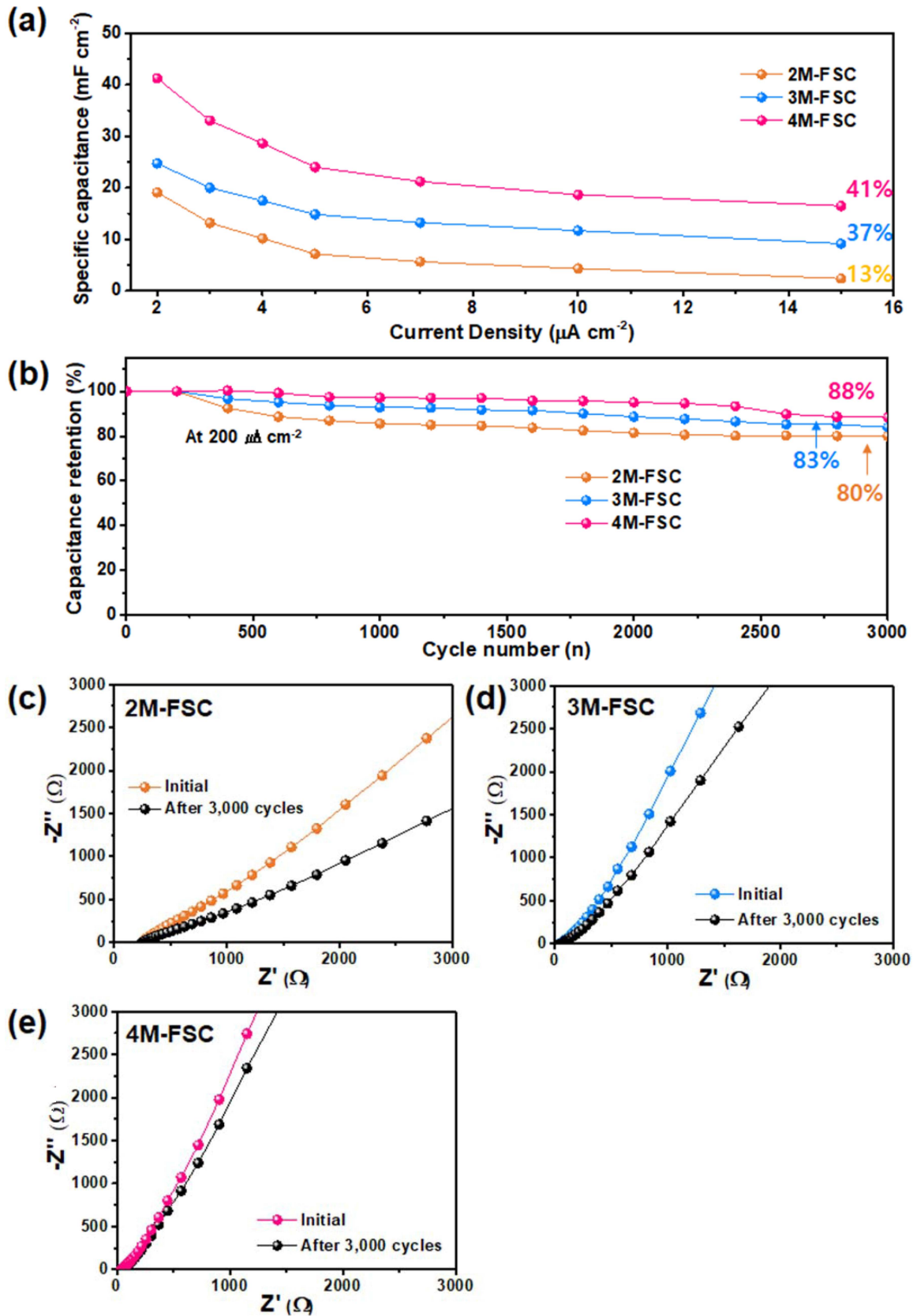


Fig. 5. (a) Calculated specific capacities and (b) cycling stability of 2M-FSC, 3M-FSC and 4M-FSC. The EIS spectra of (c) 2M-FSC, (d) 3M-FSC, and (e) 4M-FSC after cyclic testing for over 3,000 cycles.

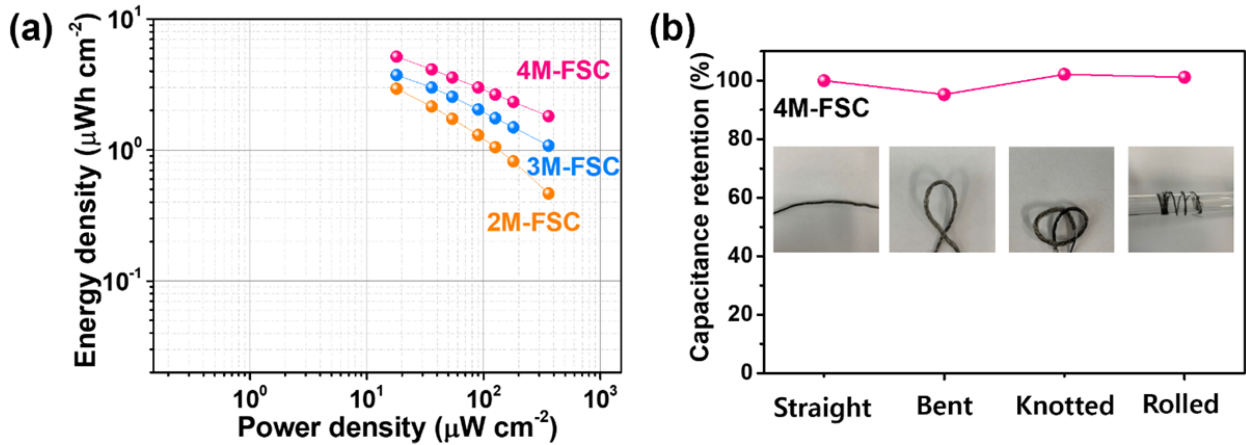


Fig. 6. (a) Ragone plots related to energy and power densities. (b) The capacitance retention of the 4M-FSC in the straight, bent, knotted, and rolled states.

해질의 계면 안전성을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 섬유형 슈퍼커패시터의 전해질 설계에 따른 전기화학적 거동 및 에너지 저장 성능을 분석하기 위하여 탄소 섬유를 전극 및 집전체로 사용하였고 폴리비닐과 인산으로 구성된 겔 전해질을 이용하여 제조하였다. 특히, 인산 염의 농도를 조절하여 전해질과 전극 소재 계면을 최적화하는 연구를 수행하였다. 최적화된 4M-FSC는 2.0 μA cm⁻²의 전류밀도에서 41 mF cm⁻²의 커패시턴스를 나타냈었다. 더 나아가서, 고 전류밀도인 15.0 μA cm⁻²의 전류밀도에서 17 mF cm⁻²의 커패시턴스를 보유하였다. 특히, 200.0 μA cm⁻²부터 전류밀도 하에서 3,000사이클 동안 88%의 우수한 커패시턴스 유지율을 나타냈다. 또한 충·방전 측정 이후에 전기화학적 임피던스 분광법을 이용하여 우수한 전기화학적 안정성을 입증하였다. 이렇게 에너지 저장 성능 및 사이클 안정성이 향상된 이유는 겔 전해질의 인산 염의 농도를 최적화하여 전극소재 표면 위에 균일하게 코팅하였고, 이는 이온 확산 능력을 효율적으로 향상시켰기 때문으로 판단된다. 따라서, 제조된 겔 전해질은 섬유형 슈퍼커패시터의 적합한 파트너로 유망할 것으로 여겨진다.

Acknowledgement

This work was supported by Gyeongsang National University Grant in 2020~2021.

References

1. P. Simon and Y. Gogotsi, *Nat. Mater.*, **7**, 845 (2008).
2. J. Park and G.-H. An, *Appl. Surf. Sci.*, **549**, 149326 (2021).
3. J. Lee and G.-H. An, *Appl. Surf. Sci.*, **539**, 148290 (2021).
4. Y. Cho, S. Pak, Y.-G. Lee, J.S. Hwang, P. Giraud, G.-H. An and S. Cha, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 1908479 (2020).
5. G. Qu, J. Cheng, X. Li, D. Yuan, P. Chen, X. Chen, B. Wang and H. Peng, *Adv. Mater.*, **28**, 3646 (2016).
6. G.-H. An, J. Hong, S. Pak, Y. Cho, S. Lee, B. Hou and S. Cha, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 1902981 (2020).
7. G.-H. An, *Korean J. Mater. Res.*, **29**, 8 (2019).
8. S.-I. Shin, B.-G. Lee, M.-W. Ha and G.-H. An, *Korean J. Mater. Res.*, **29**, 12 (2019).
9. G.-H. An, *Korean J. Mater. Res.*, **29**, 505 (2019).
10. Y.-G. Lee, J. Lee and G.-H. An, *Chem. Eng. J.*, **414**, 128916 (2021).
11. Y.-G. Lee and G.-H. An, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 41342 (2020).
12. G.-H. An, *Appl. Surf. Sci.*, **530**, 147220 (2020).
13. Y.-G. Lee and G.-H. An, *Korean J. Mater. Res.*, **31**, 68 (2021).

<저자소개>

박진희

경남과학기술대학교 에너지공학과 학생

안건형

경남과학기술대학교 에너지공학과 전임 교수