Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 17, No. 9, p. 973, September 2004.

논 문 17-9-11

EDLC용 Carbon-PTFE 전극에서의 도전재 조성 최적화

Optimum Condition of Conducting Materials on Carbon-PTFE Electrode for Electric Double Layer Capacitor

이선영[1,a], 김익준[1], 문성인[1]
(Sun-Young Lee[1,a], Ick-Jun Kim[1], and Seong-In Moon[1])

Abstract

This work describes the effect of conducting materials on the electrochemical performances of electric double layer capacitor. Three kinds of Carbon black , such as Acethylene Black, Super P Black, Ketjen black supplied by Denki Kagaku Kogyo, MMM Carbon, Ketjen Black International Co. respectively, was added in carbon-Polytetrafluoroethylene (PTFE) electrode, which composition is activated carbon : carbon black : PTFE = 80 : 15 : 5 wt.%, and were compared with their electrochemical properties. The electrode with Ketjen Black has showed the lowest resistance than other carbon black, and also exhibited the better rate capability between 0.5 mA/㎠~100 mA/㎠ current density in unit cell capacitor. On the other hand, as increasing the composition of Ketjen Black, the specific resistances of electrodes were decreased and Ketjen Black content higher than 15 wt% increased. The best rate capability was obtained at the electrode with 15 wt.% of Ketjen Black in unit cell capacitor. This behaviors would be correlated with the dense structure of electrode.

Key Words : EDLC, Conducting material, Carbon Black, Resistance, Rate capability

1. 서 론

전기화학 커패시터 (Electrochemical capacitor)는 활물질이 활성탄소를 이용하는 전기이중층 커패시터 (Electric Double Layer Capacitor, 이하 EDLC)와 고분자 또는 금속산화물을 이용하는 가상 커패시턴스 (Pseudo-capacitance)로 분류할 수 있다[1-5]. 이 중 전기이중층커패시터는 다공성 탄소 재료를 이용한 전극 표면의 전하와 그 표면에서 흡수된 전해질에 의한 전하들의 배열을 이용하는 에너지 저장 기구를 말한다[6]. 전기 이중층 커패시터는 이동용의 보조 전원장치 및 부하 평준화용으로서의 사용이 기대되고 있으며, 전력 저장용, 전기자동차용 추진 장치, 전자 제품 및 파워 서플라이 등에서 수요량이 증대될 것으로 예상된다[7,8]. 또한, 소형 경량 전기 전자 제품의 대출력을 필요로 하는 기기와 일반 가전제품에서부터 대전력 소모가 필요한 기기에 사용될 수 있으며, 순간적인 고출력이 필요한 산업용 기계와 군사, 우주 항공용 등 많은 응용이 기대된다.

전기이중층 커패시터의 높은 출력 특성은 커패시터의 내부저항이 전지보다 매우 낮기 때문이다. 실제로 2.3 V, 3000 F급의 상용화된 커패시터의 경우, 내부저항의 값이 약 0.4~1 mΩ을 갖고 있으며 100 A 이상의 방전전류를 수 초간 발생시킬 수 있다. 전기이중층 커패시터의 전극은 활성탄소, 도전재 및 바인더로 구성되고, 전기이중층 커패시터의 출력특성은 커패시터를 구성하는 요소들의 전기저항특성에 영향을 받는다[9,10]. 이 중에서 도전재의

1. 한국 전기 연구원 전지연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1)
a. Corresponding Author : lilian02@empal.com
접수일자 : 2004. 6. 4
1차 심사 : 2004. 7. 6
심사완료 : 2004. 7. 26

역할은 활성탄소에의 전기적 전도성을 좋게 해서 표면에서의 이온들의 물리적인 흡·탈착이 빨리 진행하도록 하는 것이므로, 활성탄소 입자들 사이에서의 분산도와 결착력이 우수하여야 한다[11,12].

본 연구에서는 전기이중층 커패시터의 내부저항을 감소시켜 출력 특성을 향상시킬 목적으로 전극의 구성성분 중, 도전재의 영향을 조사하였다. 이때 전기전도성이 우수한 carbon black 계열 중, Acetylene Black (이하 AB, supplied by Denki Kagaku Kogyo Co.), Super P Black (이하 SPB, supplied by MMM Carbon), Ketjen Black (이하 KB, Ketjen Black International Co.)의 영향을 조사하였고, 선정된 도전재의 조성을 최적화하여 제조된 전기이중층 커패시터의 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 전기이중층 커패시터용 전극의 제조

전기이중층 전극의 구성 성분 중, 활물질은 MSP-20 (비표면적 : 2000 m^2/g, Kansai Coke & Chemicals Co.), 바인더로는 Polytetrafluoroethylene emulsion (이하 PTFE)를 사용하였으며, 도전재는 AB, SPB 및 KB를 각각 사용하였다. 표 1은 각 도전재 들의 제조회사별 특성을 나타낸다. 우선, 활물질 : 도전재 : 바인더 =80 : 15 : 5 wt. %로 구성하고 용매와 함께 3000 rpm으로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 슬러리는 80 ℃로 건조하여 용매를 제거한 후 적당량의 I.P.A. (Iso Prophyl Alcohol)와 함께 Roll Press로 반복 니딩 (Kneading)하여 특정 두께의 sheet 전극을 제조하였다. Sheet 전극은 150 ℃의 진공건조기에서 overnight하여 건조시키고, 도전성 접착제를 사용하여 에칭 Al foil에 접착하여 전극을 제조한 후, 3×4 (가로×세로, ㎝×㎝)로 재단하였다. 전기이중층 커패시터의 조립은 Dew point가 -60 ℃ 이하인 Dry room에서 행하였다. Cell은 동일한 전극사이에 Celgard 3501의 격리막을 삽입한 후 Acetonitril에 1.2 M의 $TEABF_4$의 전해질염이 함유된 전해액을 함침 하여 제조하였다.

표 1. Carbon black 도전재 별 특성.
Table 1. Properties of carbon blacks.

	AB	SPB	KB
비표면적(m^2/g)	76	57.9	1270
분체밀도(g/m^3)	0.036	0.16	0.115
PH	9	8-11	7-10
Ash content (%)	0.2	0.1	0.1
크기 (㎚)	41	-	36.5

2.2 전기이중층 커패시터의 충·방전 실험 및 특성분석

충·방전 실험을 하기 위하여 충·방전 시험기 (MACCOR, 모델명 MC-4)에서 정전류법으로 충·방전하였다. 구동전압은 0~2.5 V, 전류밀도는 0.5 mA/cm^2 ~ 100 mA/cm^2의 범위 내에서 측정하였다. 전기이중층 커패시터의 축전 용량은 시간-전압 곡선에서 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$C = dt \cdot i/dV \quad (1)$$

전극의 저항은 DC 4단자법을 사용하여 측정하였으며, Cell의 내부저항 (ESR)은 방전곡선에서의 IR drop으로부터 구하였다. 저항은 식 (2)에 의해 계산하였다.

$$\rho = R \times S / t \quad (2)$$

여기서 S는 전극의 단면적, t는 전극의 두께를 나타낸다. 임피던스 분석 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)은 Impedance analyzer (Zahner IM6)를 사용하여 two - electrode system으로 100 kHz에서 0.01 Hz의 주파수 범위에서 행하였다.

한편, 전극의 단면 또는 표면은 FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope, S-2700, Hitachi Co.)을 사용하여 관찰하였다.

3. 실험 결과

3.1 도전재 별 전기화학적 특성 비교

그림 1은 AB, SPB 및 KB 도전재를 각각 사용하여 제조한 sheet 전극의 kneading 횟수에 따른 전기전도도를 나타낸다. Kneading 횟수에 따른 전기전도도의 변화는 관찰되지 않는 것으로부터 슬러리 제조시의 교반공정에서 전극 구성성분들 간의 혼합은 종료된 것을 의미하며, kneading 과정에서의 구성성분들 간의 혼합효과는 없는 것으로 사료된다. 단지 kneading 과정을 반복할수록 PTFE의 섬유화가 발달이 되어 sheet 전극의 기계적 특성은 개선되는 것을 확인할 수 있었다. 도전재 별의 전기전도도는 KB>SPB>AB 순으로, KB를 도전재로 사용한 sheet 전극의 비저항이 2×10^{-4} Ωcm로 가장 낮은 수치를 나타내었다.

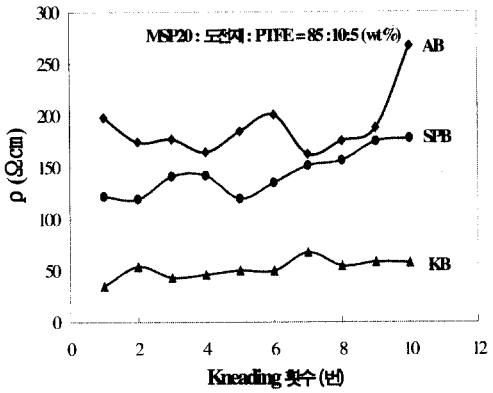

그림 1. 도전재 별로 제조한 sheet 전극의 kneading 횟수에 따른 비저항의 변화.

Fig. 1. Variation of specific resistance as a function of kneading times of sheet electrode using each conducting material.

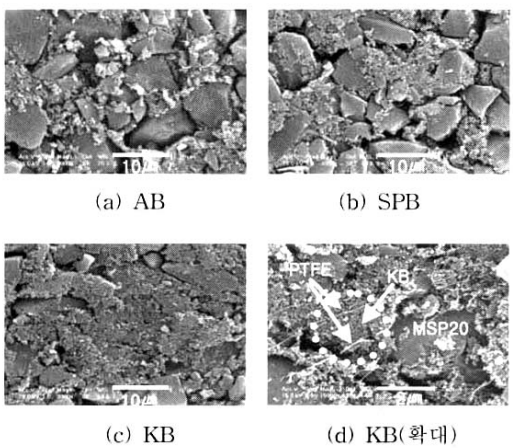

그림 2. 도전재 별로 제조한 전극의 FE-SEM 표면 사진.

Fig. 2. FE-SEM micrographs of the electrode using each conducting material.

그림 2는 20번 kneading한 sheet 전극의 표면사진을 첨가한 AB, SPB 및 KB 도전재 순서대로 그림 2 (a), (b), (c)에 나타내고, 그림 2 (d)에는 KB 도전재를 사용한 전극의 확대사진을 나타낸다. 전극의 구성은 약 8 μm의 활성탄소와 표 1에서 나타낸 약 40 nm의 도전재로 구성되어 있음을 알 수가 있고, 도전재는 활성탄소 입자들 사이에 분포하고 있는 것을 알 수 있다. 이들 전극의 밀도는 AB, SPB, KB 순으로 0.51, 0.54, 0.59 g/㎤의 값을 나타내었다. 따라서 KB를 도전재로 첨가한 전극의 비저항이 낮은 것은 전극밀도의 증가로 인해 입자들 간의 접촉저항이 감소한 것에 의한 것으로 판단할 수 있고, 이는 KB의 도전재가 다른 도전재에 비해 혼합 시 분산성이 우수하기 때문으로 사료된다. 그림 2 (d)는 KB 도전재를 사용한 전극의 확대사진으로 입자들 사이에 섬유상의 PTFE가 존재하는 것을 알 수 있다. Kneading 횟수가 증가할수록 발달한 섬유상의 PTFE가 입자들을 고착화시켜 전극을 형성시키는 것을 알 수 있다.

그림 3은 AB, SPB 및 KB의 도전재를 첨가한 전극을 사용하고 제조한 cell capacitor들의 전류밀도에 따른 방전시의 활성탄소 당 비축전용량(F/g)의 변화를 나타낸다. 그림에서 AB, SPB, KB 순서로 전류밀도의 증가에 따른 비축전용량의 감소가 적어, KB를 도전재로 사용한 전극이 AB나 SPB를 도전재로 사용한 전극에 비해 고 전류 밀도에서 출력특성 우수함을 나타낸다.

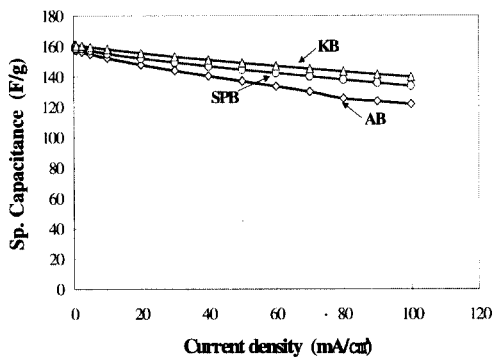

그림 3. 도전재 별 cell capacitor의 전류밀도에 따른 비축전용량의 변화.

Fig. 3. Variation of specific capacitance as a function of current density for unit cells using each conducting material.

표 2는 AB, SPB 및 KB의 도전재를 첨가한 전극을 사용하고 제조한 cell capacitor들의 방전시 IR drop으로부터 구한 DC 저항과 1 kHz에서 구한 AC저항을 각각 나타낸다. DC 또는 AC 저항에서의 수치는 KB<SPB<AB 순으로 cell capacitor의 내부저항을 나타낸다.

표 2. 각 도전재 별 저항 비교.

Table 2. Properties of resistance using each carbon black conducting materials.

도전재	DC 저항 (Ωcm²)	AC 저항 (Ωcm²)
AB	0.89	3.85
SPB	0.68	3.55
KB	0.61	3.05

이들 결과들로부터 KB를 도전재로 사용한 전극의 전기전도도의 개선은 cell capacitor의 내부저항을 감소시켜 고 전류밀도에서 방전 시 높은 출력 특성을 가지게 하는 것을 알 수가 있었다.

3.2 전극 조성의 최적화

그림 4는 활성탄소 : KB : PTFE = 95-X : X : 5 wt.%로 구성된 sheet 전극에 있어서, KB의 조성에 따른 sheet 전극의 비저항의 변화를 나타낸다. 그림에서 KB의 조성이 증가할수록 비저항은 감소하고, 약 15 wt.%에서 비저항은 가장 낮은 값을 나타낸 후 이후의 조성에서는 약간 증가하는 경향을 나타낸다. KB의 조성이 증가할수록 전극의 구성 성분 중 전기전도도가 우수한 도전재에 의한 conducting path의 증가에 의해 전극의 전기전도도는 증가하나, 15 wt.% 이상의 조성에서는 나노 크기 입자의 과도한 증가로 인한 계면 접촉저항에 의해 오히려 전기전도도가 증가하는 것으로 사료된다.

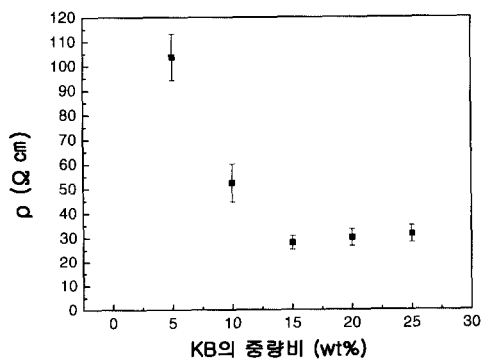

그림 4. KB 중량비에 따른 sheet 전극의 비저항 변화.

Fig. 4. Variation of the specific resistance as a function of KB weight ratio.

이들 각 KB 조성별 전극밀도의 변화를 그림 5에 나타내었다. 그림에서 KB의 조성이 증가할수록 전극 밀도가 증가하다가 15 wt%일 때 0.59 g/㎤로 최대값을 나타내고, 다시 감소하였다. KB의 중량비가 증가할수록 입자가 큰 활성탄소와 작은 도전재 입자들의 적당한 분산에 의해 밀도가 증가하나,. 15 wt.% 이상에서는 과도한 KB의 중량비로 인해 나노 크기의 입자들 간의 결착력 감소로 인해 밀도가 감소하는 것으로 사료된다.

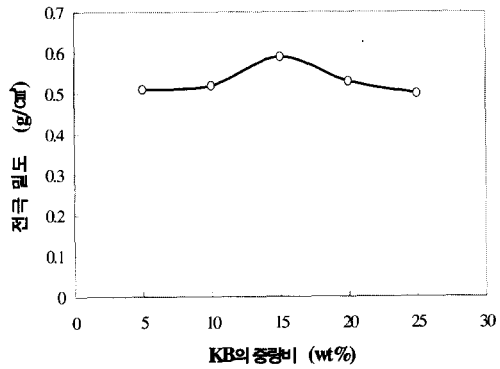

그림 5. KB 중량비에 따른 전극밀도의 변화.

Fig. 5. Variation of the densities of the electrode as a function of KB weight ratio.

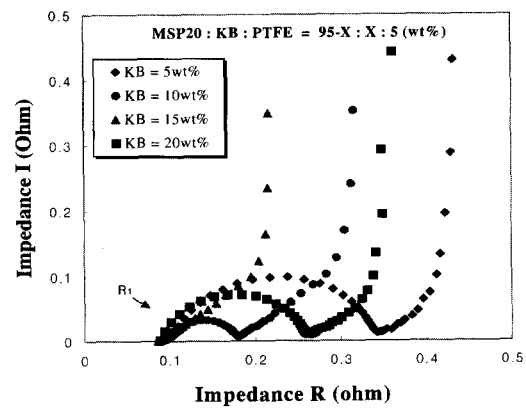

그림 6. KB 중량비 별 cell capacitor 의 AC Impedance 측정.

Fig. 6. Variation of Impedance spectra in Nyquist presentation as a function of KB weight ratio for unit cells.

그림 6은 KB를 조성비별로 첨가한 전극을 사용하여 제조한 cell capacitor의 open circuit voltage에서 100 kHz와 0.01 Hz의 주파수 범위에서 complex impedance를 측정한 결과이다. 그림에서 R_1은 전해질과 관련한 저항으로 전해질의 이온전도도에 의해 결정된다. R_2-R_1 값은 용량발현과 관련된 전극저항을 의미한다. 여기서 R_2는 semicircle의 연장선과 real resistance (X축)과의 교점이다. 그리고, semicircle은 전극저항과 다공성 활성탄소 전극의 용량으로 구성된다. 그림에서 알 수 있듯이 동일 전해질의 사용에 따른 전해질의 저항(R_1)은 동일하나 전극저항(R_2-R_1)은 KB가 15 wt.%에서 가장 낮고, KB가 20 wt.% 이상의 중량비에서는 증가한다.

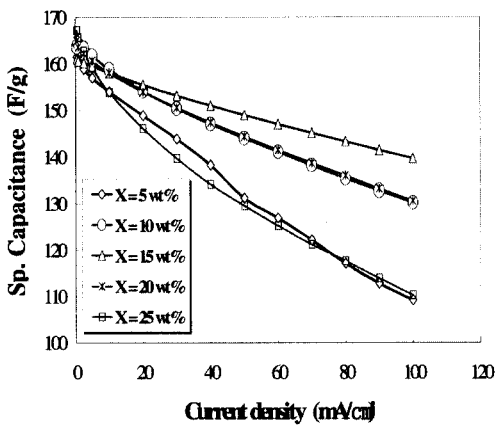

그림 7. KB 중량비 별 cell capacitor의 전류밀도에 따른 비축전용량의 변화.

Fig. 7. Variation of specific capacitance as a function of current density for unit cells using various KB weight ratio.

이상의 KB 중량비 별로 제조한 전극의 전기전도도 변화는 cell capacitor에서의 출력특성에서도 동일한 경향을 나타낸다. 그림 7은 KB 중량비 별로 첨가한 전극을 사용하여 제조한 cell capacitor들의 전류밀도에 따른 방전시의 활성탄소 당 비축전용량 (F/g)의 변화를 나타낸다. 고 전류밀도에서의 비축전용량은 KB가 15 wt.%에서 가장 큰 값은 나타내고, 이상의 중량비 에서는 감소하는 것으로부터, KB가 15 wt.%에서 가장 우수한 출력특성이 얻어지는 것은 전극에서의 전기전도도의 향상에 의한 것으로 판단할 수 있다.

4. 결 론

세 가지 종류의 도전재 AB, SPB, KB 를 사용한 cell capacitor를 제조하여 다음과 같은 전기화학적 결론을 얻었다.

1) Sheet 전극은 Kneading 횟수에 상관없이 동일한 비저항을 아타내었고, 도전재 별로는 AB, SPB, KB순으로 낮은 비저항 값을 나타내었다.

2) KB를 첨가한 전극으로 제조된 capacitor는 다른 도전재를 첨가한 cell capacitor에 비해 고전류 밀도에서의 출력 특성이 우수하였다.

3) KB의 조성을 5~25 wt%로 달리하여 활성탄, 결합제와 혼합하여 전극을 만들었을 때, KB가 15 wt%일 때 가장 낮은 비저항값을 나타내었고, 15 wt% 이상의 조성에서는 증가하였다.

4) KB를 15 wt%로 첨가한 전극을 사용하여 제조한 cell capacitor가 다른 조성의 cell capacitor에 비해 고전류 밀도에서의 출력특성이 우수하였다.

참고 문헌

[1] C. J. Farahmandi and R. Spee, "Procedings of the 8th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices", Florida Educational Seminar, December 1998.

[2] C. Arbizzani, M. Mastragostino, and F. Soavi, "Polythiophene S, S dioxides; an investigation on electrochemical doping", Electrochim. Acta, Vol. 45, p. 2273, 2000.

[3] J. P. Ferraris, I. D. Brotherston, and D. C. Loveday, "Proceedings of the 38th Power Sources Conference", Cherry Hill, NJ, USA, p. 8, 1998.

[4] 도칠훈, 최상진, 문성인, "유기 전해액에서 루테늄산화물 전극의 전기화학적 특성", 한국전기전자재료학회 2002하계학술대회논문집, p. 1125, 2002.

[5] Deyang Qu and Hang Shi, "Studies of activated carbons used in double-layer capacitors", J. of Power Sources, Vol. 74, p. 99, 1998.

[6] L. Bonnefoi, P. Simon, J. F. Fauvarque, C. Sarrazin, J. F. Sarrau, and A. Dugast, "Electrode composition for carbon power supercapacitors", J. of Power Sources, Vol.

80, p. 149, 1999.

[7] P. Konsweil, O. Scchmid, A. Loffier, Proc. 7th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Florida Educational Seminar, December 1997.

[8] M. F. Rose, C. Johnson. T. Owen, B. Stephen, "Limiting factors for carbon - based chemical double - layer capacitors" J. of Power Sources, Vol. 47, p. 303, 1994.

[9] J. Gamby, P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, and M. Chesneau, "Studies and charaterisations of various activated carbons used for carbon / carbon supercapacitors", J. of Power Sources, Vol. 101, p. 109, 2001.

[10] 김지훈, 엄승욱, 문성인, 윤문수, 김주용, 육경창, 박정후, "MnO_2 입자크기에 따른 아연 공기 전지의 특성연구", 한국전기전자재료학회 2002 하계학술대회논문집, p. 1129, 2002.

[11] 김익준, 이선영, 도칠훈, 문성인, "전기이중층 커패시터의 특성에 미치는 혼성 도전재의 영향", 전기전자재료학회논문지, 17권, p. 107, 2004.

[12] R. Kotz and M. Carlen, "Principles and applications of electrochemical capacitors", Electrochemical Acta Vol. 45, p. 2483, 2000.