

논문 19-12-17

EDLC용 활성화탄소 전극의 전기화학적 기계적 특성에 미치는 바인더의 영향

Effect of Binders on Electrochemical and Mechanical Properties of Activated Carbon Electrode for Electric Double Layer Capacitor

진민제¹, 김익준^{1,a}, 양선혜¹, 문성인¹, 김현수¹, 오대희²

(Min-Je Jeon¹, Ick-Jun Kim^{1,a}, Sun-Hye Yang¹, Seong-In Moon¹, Hyun-Soo Kim¹, and Dae-Hee Oh²)

Abstract

This work describes the effect of binders, such as carboxymethylcellulose (CMC), CMC+ Polytetrafluoroethylene (PTFE) and PTFE, on the electrochemical and mechanical properties of activated carbon-electrode for electric double layer capacitor. The cell capacitors using the electrode bound with binary binder composed of CMC and PTFE, especially in composition CMC : PTFE = 60 : 40 wt.%, has better rate capability and the lower internal resistance than those of the cell capacitor with CMC. On the other hand, the sheet type electrode kneaded with PTFE was bonded with conductive adhesive on Al foil. This cell capacitor using the electrode with PTFE exhibited the best mechanical properties and rate capability compared to the CMC and CMC+PTFE one. These behaviors could be explained by the well-developed network structure of PTFE fibrils during the kneading process.

Key Words : EDLC, Activated carbon, PTFE, Capacitance, Resistivity, Rate capability

1. 서론

전기이중층 커패시터는 전지와는 다른 충방전 특성을 가진다. 이는 이온들의 활성화탄소 표면에서의 물리적인 흡착·탈착에 기인하는 것으로, 많은 에너지를 모아두었다가 수 초 또는 수십 초 동안에 높은 출력의 에너지를 발산하는 특성을 지닌 것으로 높은 충방전 효율, 장수명 등의 특성을 가지고 있다[1-5]. 전기이중층 커패시터는 휴대통신기기 및 가전제품의 메모리 백업용에서 최근에는 군사용, 의료용 및 하이브리드 전기자동차 (HEV) 등의 고부가 장비의 대출력 펄스 파워의 주전원 및 보조전원으로 사용될 것이 기대된다. 실제로 2002년 6월에 닛산 (Nissan) 디젤이 개발하고 판매

중인 커패시터 하이브리드 트럭 및 동년 12월에 혼다 (Honda)에서 출시한 연료전지승용차 FCX에 커패시터를 장착하고 있고, 향후 전기자동차의 ISG용으로 커패시터가 채택될 경우 커패시터에 대한 수요는 기하급수적으로 증가할 것으로 예측되고 있다[6].

최근의 전기이중층 커패시터에 관한 연구는 이러한 수요를 충족시키기 위해 높은 비용량과 출력 특성을 동시에 개선시키기 위한 연구에 중점을 두고 있다. 전기이중층 커패시터는 활성화탄소, 바인더 및 도전재로 구성된 전극과 전해액 및 조립기술에 따라 특성이 좌우되며, 특히 전극의 제조방법과 성분들에 많은 영향을 받는다. 전기이중층 커패시터의 용량을 증가시키기 위해서는 비표면적이 큰 활성화탄소를 사용하여야 하나 비표면적이 2000 m²/g 이상인 활성화탄소는 micro pore (1 nm 이하)가 차지하는 분율이 많으므로, 이온들의 pore 저항이 크고 전기이중층 커패시터의 출력특성을 저하시키는 결과를 가져온다[7].

전기이중층 커패시터의 용량 증대와 출력특성을

1. 한국전기연구원 전지연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1)

2. 부경대학교 응용화학공학과 공업화학과
a. Corresponding Author : ijkim@keri.re.kr

접수일자 : 2006. 10. 2

1차 심사 : 2006. 11. 7

심사완료 : 2006. 11. 24

개선시키기 위해서는 meso pore의 분율이 높은 활성탄소의 선전과 함께 활성탄소의 전극의 충전밀도와 전기전도도를 높이는 것이 중요하다. 전극의 전기적 특성은 선정된 활성탄소 외에 도전재의 함량과 함께 바인더에 따른 제조방법에 영향을 받는다. 바인더의 요구특성은 우수한 전기화학적 특성, 우수한 결합력 및 기계적 강도를 유지하는 것에 있다. 바인더에 의한 전극 성분들 간의 결합력이 강해질수록 전극밀도의 향상에 의해서 전극 내 충전 용량의 개선과 입자들 간의 접촉저항을 감소시키는 역할을 하고, 바인더에 의한 전극의 기계적 강도 향상은 전극제조 또는 커패시터의 제조공정에서의 과도한 전극 내 충격을 흡수하여 전기적 단락을 방지하는 역할을 한다[8,9].

일반적으로 전극의 제조방법으로는 용매에 용해가 가능한 바인더를 이용하여 구성 성분들을 슬러리 상태로 집전체 (current collector)에 코팅하는 방법과 Polytetrafluoroethylene (이하 PTFE)를 사용하여 니딩 (kneading) 공정에 의해 sheet 형태로 제조하는 방법으로 분류할 수 있다. 전자의 경우, 결합력만을 생각한 단일 바인더를 사용시 활성탄소 또는 도전재 분말들과의 접촉저항으로 작용할 가능성이 높아 상용화되고 있는 전기이중층 커패시터용 전극의 경우 3~4성분들로 구성된 복합 바인더를 사용하는 것이 일반적이다. 후자의 경우 PTFE가 화학적으로 안정할 뿐 아니라 섬유상의 network 구조의 PTFE 내에 활성탄소와 도전재를 감싸는 형태로 전극을 구성하기 때문에 상대적으로 접촉저항은 낮으나 sheet 형태의 전극을 집전체에 결합하기가 곤란한 단점이 있다.

본 연구에서는 전기이중층 커패시터의 용량과 출력 특성을 향상시키기 위한 방법으로 바인더 종류별 (Carboxymethylcellulose(이하 CMC), CMC+PTFE, PTFE)에 따른 전극의 제조방법 및 이에 따른 전극의 기계적 특성 및 전기화학적 특성을 조사하였다. 이 때 CMC와 CMC+PTFE의 혼합바인더를 사용한 활성탄소 전극은 Slury 코팅 방식을 적용하였으며, PTFE를 사용한 활성탄소 전극은 Kneading 방식을 적용하여 제조하였다.

2. 실험 방법

2.1 전극 및 Cell capacitor의 제조

전기이중층 전극의 구성 성분 중, 활물질은 MSP20 (비표면적 : 2000 m²/g, Kansai Coke & Chemicals Co.), 도전재는 carbon black, 바인더로는 CMC, CMC+PTFE 및 PTFE를 각각 사용하였으며 활물질 : 도전재 : 바인더 = 80 : 10 : 10

wt.%의 중량비로 전극을 구성하였다.

CMC 또는 CMC+PTFE 혼합 바인더를 사용한 전극의 경우, 증류수에 용해시킨 CMC에 PTFE emulsion, 도전재 및 활성탄소를 혼합한 슬러리를 ZrO₂ 불과 함께 200 rpm의 속도로 균일하게 교반한 후 예칭 알루미늄 집전체에 슬러리 코팅하여 전극을 제조하고 150 °C의 진공건조기에서 overnight 한 후 최종적으로 압연 공정을 거쳐 100 μm 두께의 전극을 제조하였다.

한편 PTFE를 사용한 전극의 경우, 전극의 구성 성분들을 용매와 함께 2000 rpm으로 혼합하여 슬러리를 제조하고 용매를 건조 제거한 슬러리는 적당량의 I.P.A. (Iso Propyl Alcohol)와 함께 상온에서 roll press로 압연 후 반으로 접어서 압연하는 방식을 반복한 후 200 μm 두께를 가지는 sheet을 제조하였다. 이 sheet을 roll 표면의 온도가 80 °C인 hot roll press를 이용하여 10 μm씩 roll 간격을 줄이면서 roll pressing하여 최종적으로 100 μm 두께의 sheet 전극을 제조하고 150 °C의 진공건조기에서 overnight하여 건조시켰다. 한편 sheet 전극은 carbon black과 CMC로 구성된 도전성 접착제를 사용하여 예칭 Al foil에 접착시켰다.

각각의 전극은 3×4 (가로×세로, cm×cm)로 재단하였고, cell capacitor의 조립은 dew point가 -60 °C 이하인 dry room에서 행하였으며, celgard 3501의 separator를 알루미늄 단자가 용접된 전극들 사이에 삽입한 후 5 mmφ의 유리봉의 표면에 감고, 1.2 M의 TEABF₄ (tetra-ethyl-ammonium-tetra-fluoro-borate)/acetonitrile의 전해액이 함유된 10 mmφ의 test 유리 tube내에 집어넣은 후 고무 cap으로 sealing하여 완성하였다.

2.2 전극 및 Cell capacitor의 전기화학적 특성 분석

전극의 굽힘 test는 전극을 반으로 접어서 균열의 정도를 관찰하였으며, 전극의 저항 (R)은 DC 4 단자법을 사용하여 측정하였으며 전극의 전기비저항은 식(1)에 의해 계산하였다.

$$\rho = R \times S / t \quad (1)$$

여기서 S는 전극의 단면적, t는 전극의 두께를 나타낸다. 전극의 표면은 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, S-2700, Hitachi Co.)을 사용하여 관찰하였다.

Cell capacitor의 충·방전 실험을 하기 위하여 충방전 시험기 (MACCOR, 모델명 MC-4)에서 정전류법으로 충·방전하였다. 구동전압은 0~2.5 V,

전류밀도는 $2.5 \text{ mA/cm}^2 \sim 100 \text{ mA/cm}^2$ 의 범위 내에서 측정하였다. Cell capacitor의 축전 용량은 시간-전압곡선에서 식(2)에 의해 계산하였다. Cell capacitor의 내부저항 (Equivalent Series Resistance, 이하 ESR)은 방전곡선에서의 IR drop으로부터 구하였다.

$$C = dt \cdot i/dV \quad (2)$$

임피던스 분석(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)은 Impedance analyzer (Zahner IM6)를 사용하여 two - electrode system 으로 100 kHz에서 0.01 Hz의 주파수 범위에서 행하였다.

3. 결 과

3.1 전극 및 Cell capacitor의 전기화학적 특성

그림 1은 CMC, Polyvinylidene fluoride (PVDF), Polyvinylalcohol (PVA) 및 Polyvinylpyrrolidone (PVP)를 각각 사용한 전극으로 제조한 cell capacitor의 전류밀도에 따른 축전 비용량의 변화를 나타낸다. 그림에서 CMC에 비해 PVDF, PVA 및 PVP의 순으로 전류밀도의 증가에 따른 축전 비용량의 감소 정도가 크고 PVP를 사용한 전극은 약 70 mA/cm^2 의 전류밀도에서 용량이 얻어지지 않는 것을 알 수가 있다. CMC, PVDF, PVA 및 PVP를 각각 사용한 cell capacitor의 10 mA/cm^2 의 전류밀도로 방전시의 IR drop에서 구한 내부저항 (ESR)은 140, 250, 800, 950 mΩ을 나타내었다. CMC에 비해 PVDF, PVA 및 PVP의 경우가 내부 저항이 큰 것은 활성탄소의 표면을 피복하여 접촉 저항의 증가와 함께 활성탄소의 기공 (pore)를 막아 이온들의 기공에의 출입저항을 증가시켰기 때문으로 사료된다. CMC는 PVDF, PVA 및 PVP에 비해 cell capacitor의 출력특성이 양호한 것을 알 수는 있으나, 그림 6에서와 같이 전극의 기계적인 강도가 약하므로 권취 또는 적층을 요구하는 capacitor 완제품의 제조공정에는 적합지 않은 것으로 판단된다.

그림 2는 CMC를 사용한 전극의 기계적 강도를 증가시킬 목적으로 PTFE를 첨가한 CMC+PTFE 혼합 바인더의 영향을 조사하기 위하여 CMC : PTFE의 조성비를 달리하여 제조한 전극을 사용한 cell capacitor의 전류밀도에 따른 축전 비용량의 변화를 나타낸다. 그림에서 CMC만 사용한 전극에 비해 PTFE의 함량이 증가할수록 출력특성이 향상 되는 것을 알 수가 있고, 60 wt.% 이상의 조성비에서는 감소하는 것을 알 수가 있다. 일정량의

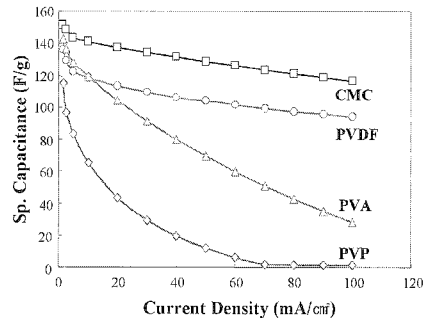


그림 1. 각종 바인더를 사용하여 제조한 전극의 전류밀도에 따른 축전 비용량의 변화.

Fig. 1. Variation of the specific capacitance vs. the current density for the electrodes using various binders.

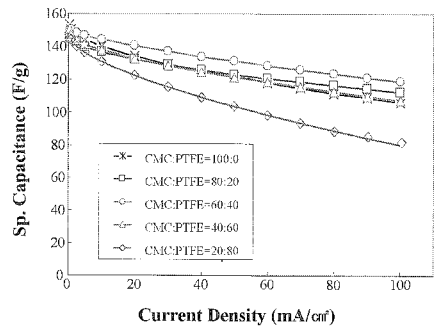


그림 2. CMC : PTFE의 조성비를 달리하여 제조한 전극의 전류밀도에 따른 축전 비용량의 변화.

Fig. 2. Variation of the specific capacitance vs. the current density for the electrodes using various composition ratio of CMC+PTFE .

PTFE가 포함된 혼합 바인더에서는 슬러리 교반 과정에서 생성된 network 구조의 PTFE가 활성탄소 또는 도전재 분말들 간의 접촉저항을 감소시켜서 내부저항을 감소시키는 것으로 사료된다.

그림 3은 PTFE를 사용하여 니딩 공정에 의해 제조한 sheet 전극을 사용한 cell capacitor의 전류밀도에 따른 축전 비용량의 변화를 나타낸다. 그림에는 비교를 위해 그림 1과 2에서 각각 최적의 출력특성을 나타내는 CMC와 CMC+PTFE (CMC : PTFE = 60 : 40 wt.%)의 결과를 같이 나타내었다. 그림에서 CMC와 CMC+PTFE에 비해 PTFE의 경우가 보다 우수한 출력특성을 나타내는 것을 알 수가 있다.

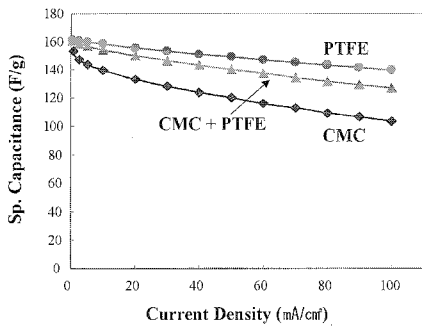


그림 3. CMC, CMC+PTFE (CMC : PTFE = 60 : 40 wt.%) 및 PTFE를 사용하여 제조한 전극의 전류밀도에 따른 축전 비용량의 변화.

Fig. 3. Variation of the specific capacitance vs. the current density for the electrodes using CMC, CMC+PTFE (CMC : PTFE = 60 : 40 wt.%) and PTFE binders.

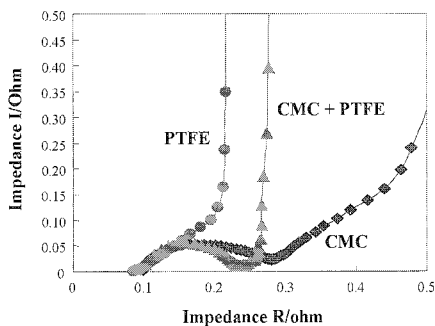


그림 4. CMC, CMC+PTFE 및 PTFE를 사용하여 제조한 전극의 AC impedance 결과.

Fig. 4. Results of AC impedances for the electrodes using CMC, CMC+PTFE and PTFE binders.

그림 4는 CMC, CMC+PTFE (CMC : PTFE = 60 : 40 wt.%) 및 PTFE를 각각 사용하여 제조한 전극을 사용한 cell capacitor의 AC impedance의 결과를 나타낸다. 그림에서 semicircle의 크기는 용량발현과 관련된 전극저항을 나타내고, 이들 결과로부터 CMC에 비해 CMC+PTFE 및 PTFE의 순으로 전극 저항이 감소하는 것을 알 수가 있다. 한편 10 mA/cm²의 전류밀도로 방전시의 IR drop으로부터 구한 CMC, CMC+PTFE 및 PTFE를 사용한 cell capacitor의 내부저항 (ESR)은 각각 140, 102 및 80 mΩ을 나타내었다.

3.2 전극 구조 및 기계적 특성

그림 5는 CMC (x150) (a), CMC+PTFE (CMC :

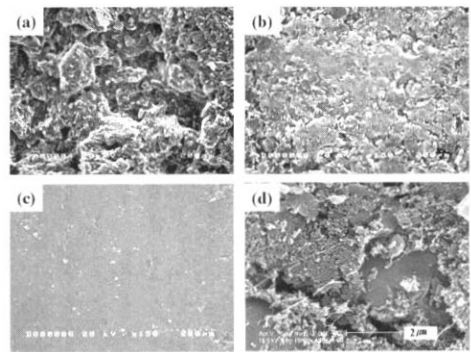


그림 5. CMC (x150) (a), CMC+PTFE (x150) (b), PTFE (x150) (c) 및 PTFE (x15,000) (d)를 사용하여 제조한 전극의 SEM 사진.

Fig. 5. SEM micrographs of the electrodes using CMC (x150) (a), CMC+PTFE (x150) (b), PTFE (x150) (c) and PTFE (x15,000) (d).

PTFE = 60 : 40 wt.%, x150) (b), PTFE (x150) (c) 및 PTFE (x15,000) (d)를 사용하여 제조한 전극의 SEM 관찰 결과를 나타낸다. 그림에서 CMC에 비해 CMC+PTFE 및 PTFE의 순으로 조직이 치밀하고 밀도가 증가하는 것을 알 수가 있고, 이들의 측정 전류밀도는 각각 0.4, 0.5 및 0.6 g/ml을 나타내었고, 전극의 비저항은 각각 40, 31, 22 Ωcm를 나타내었다. CMC에 비해 CMC+PTFE 및 PTFE의 순으로 전류밀도가 증가하는 것은 PTFE를 사용한 전극의 확대도 (d)에서 알 수 있는 것과 같이 잘 발달된 섬유상의 PTFE의 network 구조가 활성탄소와 도전제 분말을 잘 감싸고 있기 때문이다.

이들 PTFE의 network 구조는 전극의 기계적 강도도 개선시킨다. 그림 6은 CMC (a), CMC+PTFE (CMC : PTFE = 60 : 40 wt.%) (b) 및 PTFE (c)를 사용하여 제조한 전극의 굽힘 test 후의 형상사진을 나타낸다. 그림에서 CMC를 사용한 전극은 굽힘 후 분말들 간의 결합력이 약해 분말들 간의 균열과 분말과 집전체 간의 균열이 동시에 발생하여 전극이 집전체로부터 박리하는 현상이 발생하는 것을 관찰할 수 있다. CMC+PTFE의 혼합바인더를 사용한 경우 전극의 굽힘 test 후 미세 균열이 발생하기는 하나 집전체로부터의 전극의 박리현상은 억제되는 것을 알 수가 있다. 그러나 PTFE를 사용하여 니딩 공정에 의해 제조한 전극은 CMC 또는 CMC+PTFE의 전극에서 발견되는 균열은 시각적으로 관찰되지 않는 것으로부터

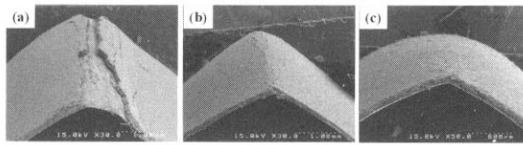


그림 6. CMC (a), CMC+PTFE (b) 및 PTFE (c) 사용하여 제조한 전극의 굽힘 test 후의 SEM 사진.

Fig. 6. SEM micrographs after bending test for the electrodes using CMC (a), CMC+PTFE (b), and PTFE (c).

3가지 바인더 제조공정 중에서 가장 양호한 기계적 특성을 나타내는 것으로 판단된다.

이상의 결과로부터 CMC, CMC+PTFE 및 PTFE의 순으로 제조한 전극의 전기화학적 특성과 기계적 특성이 향상되는 것은 cell capacitor의 낮은 내부저항 (ESR)과 PTFE의 network 구조의 양호한 기계적 특성에 의한 것으로 슬러리 혼합 또는 니딩 공정에서의 PTFE의 발달된 섬유상의 network 구조로 인한 결과라 사료된다. 일반적으로 전기이중층 커패시터의 내부저항 (ESR)은 전극 저항 ($R_{\text{electrode}}$), 벌크 전해질 저항 (R_{bulk})과 활성탄소의 pore 내부에서 전해질의 분리이온에 의한 출입저항 (R_{pore})으로 구성된다. 본 연구에서 제조한 cell capacitor는 동일한 전해질을 사용에 의해 전해질 저항 (R_{bulk})은 동일한 값을 나타내는 것으로 가정할 경우, PTFE의 사용에 따른 내부저항 (ESR)의 감소는 발달된 network 구조로 인한 활성탄소 또는 도전재 분말들 간의 낮은 접촉저항으로 인한 낮은 전극저항 ($R_{\text{electrode}}$)과 섬유상의 PTFE에 의해 활성탄소에 존재하는 기공에 대한 피복율의 감소로 인한 이온들의 기공에의 출입저항 (R_{pore})의 감소에 의한 것으로 사료된다.

4. 결 론

전기이중층 커패시터의 출력 특성을 향상시키기 위한 방법으로 바인더 종류별 (CMC, CMC+PTFE, PTFE)에 따른 전극의 제조방법 및 이에 따른 전극의 기계적 특성 및 전기화학적 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) CMC, PVDF, PVA 및 PVP의 바인더 중, CMC를 사용한 전극을 이용하여 제조한 cell capacitor가 가장 우수한 출력 특성을 나타내었으나, 굽힘 test에서 전극의 균열 및 집전체로부터의 박리현상이 발생하였다.
- 2) CMC에 PTFE를 첨가한 혼성 바인더를 사용할

경우, CMC : PTFE의 조성비 (wt.%)가 60 : 40에서 CMC에 비해 향상된 출력 특성을 나타내었고, 전극의 굽힘 test에서는 집전체로부터의 박리현상은 발생하지 않았다.

- 3) PTFE를 사용하고 니딩 공정에 의해 제조한 전극은 슬러리 공정에 의해 제조한 CMC 및 CMC+PTFE 전극에 비해 출력 특성과 기계적 특성이 우수하였고, 이는 니딩 공정에서 발달된 섬유상의 PTFE network 구조에 의한 것으로 사료된다.

참고 문헌

- [1] B. E. Conway, "The electrolyte factor in supercapacitor design and performance : conductivity, ion-pairing and solvation", Proceedings of The 4th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, FL, p. 12, 1994.
- [2] B. E. Conway, "Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy storage", J. Electrochem. Soc., Vol. 138, p. 1539, 1991.
- [3] S. Sarangapani, B. V. Tilak, and C. P. Chen, "Materials for electrochemical capacitors", J. Electrochem. Soc., Vol. 143, p. 3791, 1996.
- [4] J. DeGarnor and R. Johnston, "Double layer capacitors for automotive applications", Proceedings of The 4th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, FL, p. 12-14, 1994.
- [5] 김익준, 이선영, 도칠훈, 문성인, "전기이중층 커패시터의 특성에 미치는 혼성 도전재의 영향", 전기전자재료학회논문지, 17권, p. 107, 2004.
- [6] "전기이중층 콘덴서 시장의 철저연구", 야노경제연구소편찬, 2002.
- [7] J. Gamby, P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, and M. Chesneau, "Studies and characteristics of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors", J. of Power Sources, Vol. 101, p. 109, 2001.
- [8] 도칠훈, 최상진, 문성인, "유기전해액에서 루테튬산화물 전극의 전기화학적 특성", 한국전기전자재료학회 2002하계학술대회논문집, p. 1125, 2002.
- [9] 김익준, 이선영, 문성인, "EDLC용 CMC+PTFE 혼합바인더 전극의 전기적, 기계적 특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, p. 1079, 2004.