

스마트 그리드 에너지 저장시스템 슈퍼커패시터의 MWCNT/Super P 함량에 따른 전기 화학적 특성

이두희¹, 이경민¹, 윤중락^{1,a}

¹ 삼화콘덴서공업(주) 연구소

The Electrochemical Properties of Supercapacitor for Smart Grid Energy Storage System with Variation of MWCNT/Super P Content

Du-Hee Lee¹, Kyoung Min Lee¹, and Jung Rag Yoona^{1,a}

¹ R&D center of Samwha Capacitor Co.,LTD., Yongin 449-884, Korea

(Received June 29, 2010; Revised October 18, 2010; Accepted October 25, 2010)

Abstract: This paper in concerned with the electrochemical properties for supercapacitor of composition with variation of super P/MWCNTs(multi-walled carbon nanotubes) contents. Electrochemical properties of the super P/MWCNTs were measured by cyclic voltammetry at the scan rates of 0.5 mV/s is TEABF₄(tetra-ethyl-ammonium-tetra-fluoro-borate) as electrolytes. As a result, the composition for 6 wt% content of MWCNTs led to an increase of capacitance, but DC resistance were decreased. It was found that the content and dispersion appearance of MWCNTs was attributed to the increase in capacitance and lower DC resistance.

Keywords: MWCNT, Super P, Supercapacitor, DC resistance, Capacitance.

1. 서 론

슈퍼 커패시터 또는 울트라 커패시터로 불리는 전기화학 커패시터는 전해액 내부에 해리되어 있는 이온이 전극 표면에 흡·탈착 되어 에너지를 저장하는 전기이중층 커패시터 (electrochemical double layer capacitors, EDLC)와 전극 표면에서 빠른 산화·환원에 의해 에너지를 저장하는 의사 커패시터 (pseudo-capacitors)로 나뉜다. 이중에서 전기이중층 커패시터는 매우 높은 파워 밀도를 갖는 장치로 에너지 저장 매체 중 현재 매우 활발하게 연구되고 있는 분야이다 [1]. 전기이중층 커패시터는 배터리와 비교해 매우 낮은 에너지 밀도를 갖지만, 수 초 또는 수십 초 동안에 매우 높은 출

력의 에너지를 방출할 수 있어 전기 자동차, 산업용 기기 등의 고부가가치 장비의 대 출력 펄스 파워 주 전원 및 보조 전원 많이 응용되고 있다 [2,3]. 수 초 동안 높은 파워를 낼 수 있는 이유는 전극 내부에 전하가 저장되는 원리가 활성탄소표면과 전해질 계면에서 발생하는 이온의 물리적인 흡·탈착에 기인하기 때문이다.

또한, 배터리와 달리 전극과 계면 사이에서 전기 화학반응이 발생하지 않기 때문에 부반응이 발생하지 않아 높은 충·방전 효율, 장수명 등의 특성을 가질 수 있다. 이러한 장점은 전기 자동차뿐만 아니라 산업용 에너지의 보조전원으로의 사용에 매우 유리하고 [4,5], 휴대 통신기기 및 가전제품의 메모리 백업용에서부터 최근에는 스마트 그리드용 에너지 저장 장치 보조전원으로 사용될 것으로 기대된다. 일반적으로 전기이

중층 커패시터의 전극의 활물질로는 활성탄을 사용하고 있으며 도전재로는 Super P, Ketjen Black, CNT 등이 사용되고 있으나, 각각의 도전재로서 MWCNT와 super-P를 복합화한 혼합비에 따른 연구 결과는 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 전기이중층 커패시터 전극에 사용되는 도전재 Super P와 MWCNT의 함량에 따른 전극의 미세구조 및 전기이중층 커패시터의 전기적 특성을 검토하고자 한다.

2. 실험 방법

전기이중층 커패시터용 전극의 구성 성분 중 활물질은 활성탄 MSP-20 (비표면적: 2000 m²/g, Kansai Coke & Chemicals Co.)을 사용하였으며 도전재로 각각 Super P (Timcal), 정제된 MWCNT (Hanwha nanotech.)를, 바인더는 polytetrafluoroethylene (PTFE), styrene butadiene rubber (SBR), carboxymethylcellulose (CMC)를 사용하여 수계에서 Planetary ball-mill을 2000rpm으로 2시간 동안 혼합해 슬러리를 제조했다. 활물질과 바인더의 양은 일정하게 고정하고 Super P와 MWCNT의 무게 비를 Table 1과 같이 조절하여 총 6종류로 제조된 슬러리를 mesh filter에서 필터링한 후, comma coater를 사용하여 Al-foil에 약 100~120℃의 온도 범위에서 100~110μm 두께로 코팅하였다. 각각의 배합비로 코팅된 전극을 roll press를 이용하여 압착한 후 전극을 45 x 60 mm로 재단하여, 알루미늄 단자를 붙이고 pouch형태의 단위 cell로 조립, 제작했다. 분리막은 40 μm두께의 부직포를 사용하였으며, 전해액은 1M의 TEABF₄ (tetra-ethyl-ammonium-tetra-fluoroborate)가 함유되어 있는 ACN (Acetonitrile, SK Chem.)을 각각의 cell 안에 2 g씩 넣었다. 정제된 MWCNT를 제조하기 위해 HNO₃에 MWCNT를 넣고 70~80℃에서 24시간 동안 초음파 처리 한 후, DI water와 filter paper를 사용해 필터링했다. 배합비별로 제조된 전극의 미세구조를 분석하기 위하여 FE-SEM (field emission scanning electron microscope)을 이용하여 전극에서 Super P와 MWCNT가 배합비별로 혼합되어있는 형태의 미세 구조를 관찰하였으며, CV meter (Iviumstat 사)를 이용해 전기적 특성을 평가했다. 전기적 특성 평가는 충·방전 곡선에서는 0~2.7 V 범위에서 100 mA의 전류를 흘려주었고, Cyclic Voltammetry 곡선에서는 0.5 mV/s의 scan rate로 측정하였다.

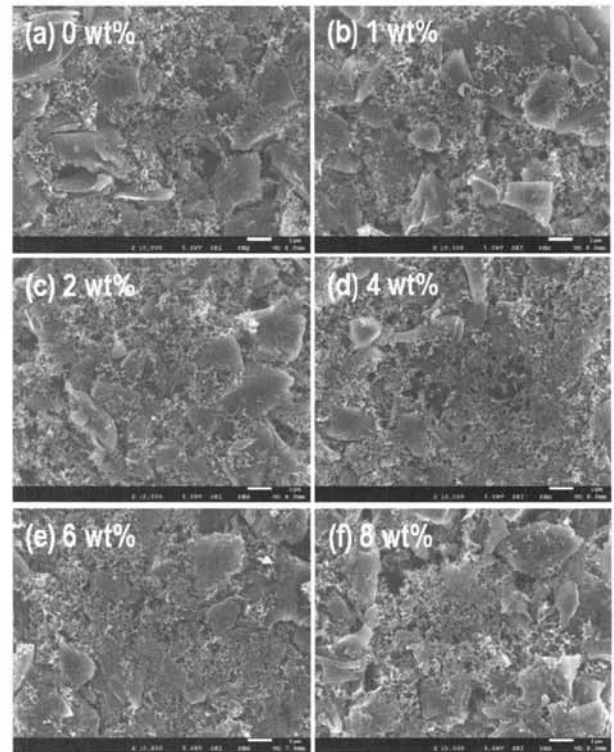


Fig. 1. FE-SEM images with variation of Super P/MWCNT content.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 슈퍼커패시터 제작을 위해 제조한 활성탄 전극의 FE-SEM 이미지이다. 전극에서 도전재로 사용되는 Super P 대신 MWCNT가 함유되었을 때 용량 변화를 관찰하기 위해 Super P의 함유량을 줄이고, MWCNT의 첨가량을 늘려가며 전극을 제조하였다.

EDLC의 용량에 기여하는 활성탄 주위에 도전재인 Super P가 응집된 채 고르게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. (a)는 MWCNT가 0 wt% 함유되어 있는 전극인데 이미지 상에서 MWCNT를 전혀 발견할 수 없었고 활성탄 사이에 Super P만 응집된 채 섞여 있는 것을 확인할 수 있다. (b)인 1 wt% 함유되어 있는 전극 역시 MWCNT를 거의 발견할 수 없고, 4 wt% 이상 되어야 와이어 형상으로 보이는 MWCNT가 발견되었다. MWCNT의 무게 비가 증가할수록 이미지 상으로도 확인할 수 있고, (f)에서 8 wt% 함유되어 있을 때 MWCNT가 매우 많이 분포되어 있는 것을 볼 수 있다.

그림 2는 슈퍼 커패시터 전극에 도전재로 사용되는

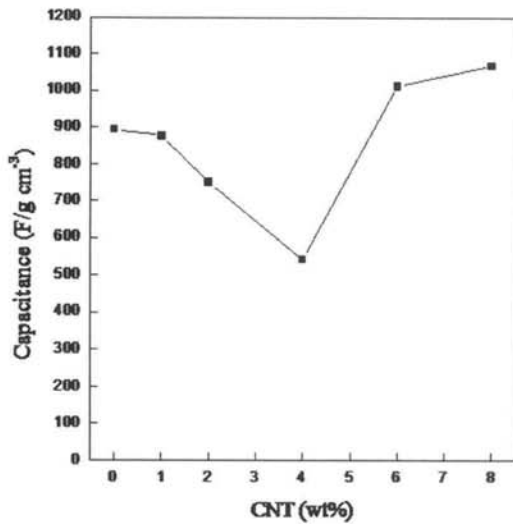


Fig. 2. Specific capacitance with variation of Super P/MWCNT content.

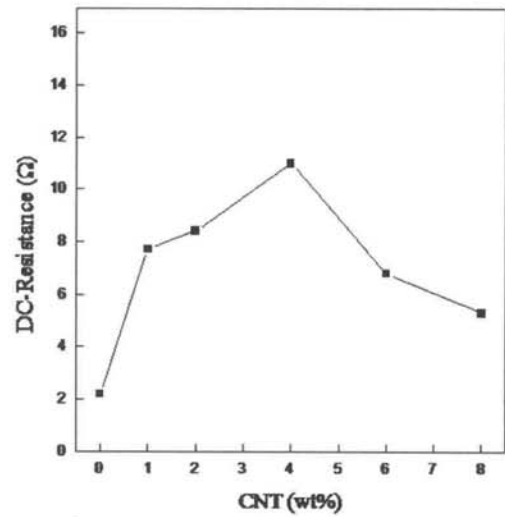


Fig. 3. DC resistance with variation of Super P/MWCNT content.

Table 1. Capacitance and DC resistance with variation of Super P/MWCNT content.

Super P	16.5 wt%	15.5 wt%	14.5 wt%	12.5 wt%	10.5 wt%	8.5 wt%
MWCNT	0 wt%	1 wt%	2 wt%	4 wt%	6 wt%	8 wt%
Capacitance (F/g cm ⁻¹)	894	876	749	541	1011	1066
DC-ESR	2.2 Ω	7.7 Ω	8.4 Ω	11.0 Ω	6.8 Ω	5.3 Ω

Super P 대신 첨가된 MWCNT의 함량에 따라 용량의 변화를 나타내는 그래프이다. 용량은 각각 전극 밀도로 기준으로 하였으며 측정값을 Table 1에 나타내었다.

도전체로 순수하게 Super P만 첨가되어 있는 전극은 전극 밀도당 약 894 F의 용량을 나타내지만 Super P 대신 MWCNT가 첨가될수록 4 wt%까지는 용량이 점점 감소함을 볼 수 있다. 도전재로 사용되는 재료 중 Super P와 MWCNT의 전기 전도도를 비교해 보면 Super P가 우수한 것으로 알려져 있다. Super P는 약 20~30 nm의 입자들이 서로 사슬처럼 연결되어 있는 구조를 갖고 있어 높은 전기 전도도 특성을 가진다. MWCNT의 경우에도 나노 튜브 구조를 갖고 있어 전기 전도도가 우수하지만 Super P보다는 낮다고 알려져 있다. 따라서 MWCNT가 Super P를 대체할수록 전기 전도도의 감소로 인하여 전극의 DC 등가저항이 증가함을 볼 수 있다. 하지만 MWCNT 함

량이 4 wt%를 넘어서 6 wt% 이상이 되면, 밀도당 용량이 급격하게 증가함을 볼 수 있으며 이러한 이유는 MWCNT가 도전재의 역할을 하면서 동시에 활물질의 역할을 하기 때문이다. MWCNT는 활성탄에 비하여 용량은 작지만 실험에 사용된 전극 조성비에서는 도전재 비율을 대체하고 들어갔으므로 이온들이 흡·탈착 할 수 있는 활물질의 전체적인 비율을 높였고 이로 인하여 전극 용량 증가되었다.

그림 3은 Super P/MWCNT 함량에 따른 직류 등가 저항으로서 그림에서 나타난 것처럼 6 wt%에서 저항이 감소하였고 가장 높은 용량을 나타내는 8 wt%에서 저항이 더욱 감소하여 5.3 Ω인 것을 확인할 수 있다. 순수하게 Super P만 함유되어 있는 전극에서 가장 낮은 저항값인 2.2 Ω을 나타낸다. DC 등가저항값이 변하는 이유는 위에서 설명한 것처럼 Super P가 MWCNT보다 전기 전도도가 좋기 때문에 모든 테스트 샘플 중에서 가장 낮은 저항값을 갖고, Super P의 양이 감소하고 MWCNT의 양이 증가할수록 저항이 점점 높아져 MWCNT가 4 wt% 첨가되어 있을 때 저항값이 가장 높아지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 종합하면 MWCNT가 4 wt% 함유되어 있는 샘플이 가장 높은 저항값과 가장 낮은 용량을 나타내는데, 그 이유는 도전재 내에서 MWCNT가 미치는 영향 때문이다. MWCNT가 0 wt%에서 점점 증가하면서 분산되는 것과는 상관없이 그 양이 미미해 큰 효과를 나타내지 못한다. 이와 같은 현상은 4

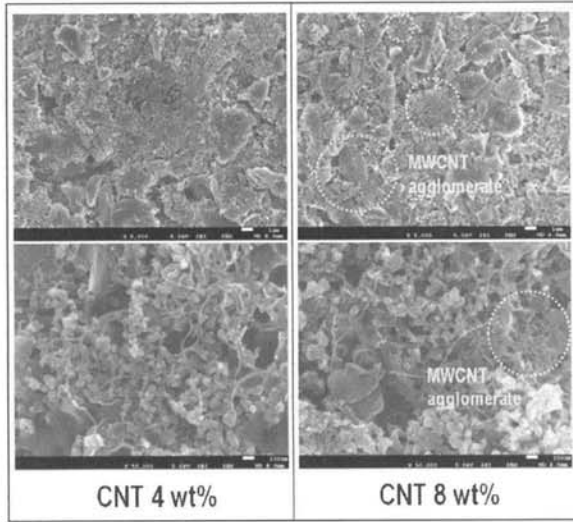


Fig. 4. FE-SEM images with 4 wt%, 8 wt% content of MWCNT.

wt%까지 유지되다가 6 wt% 이상이 되면 변하는데 이 때 MWCNT의 양이 도전재에 효과를 미칠 정도로 커져 전기 전도도를 향상 시키는 역할 뿐만 아니라 용량을 높이는데도 기여하기 때문이다.

그림 4는 MWCNT 함량에 따른 FE-SEM 이미지를 나타내었다. 각각의 이미지는 MWCNT 4wt%, 8 wt% 함유되어 있을 때의 고배율 이미지로서 8 wt%에서 많은 양의 MWCNT들이 응집되어 전극의 부피를 차지하는 것을 확인할 수 있다. MWCNT 응집체들이 용량을 증가시킬 뿐만 아니라 저항을 감소시키는 원인이 된다는 것을 본 연구를 통해 확인할 수 있으며, 도전재로서 MWCNT가 적어도 6 wt% 이상 함유되어야 전기적 특성을 향상시킴을 확인할 수 있었다. 일반적으로는 슈퍼 커패시터 제조에 있어 일반적으로 도전재는 1~20 wt% 정도로 전극을 제조하고, 5 wt% 함유되어 있을 때 가장 높은 용량을 나타낸다고 기 문헌에 보고 되고 있다 [6]. 이러한 이유는 응집되어 있는 Super P의 양이 증가 할수록 활성탄과 활성탄 사이의 공간을 채우고, 이는 전해액에 해리되어 있는 이온들의 전기이중층 형성을 방해하기 때문이라고 알려져 있다. MWCNT의 부피가 Super P보다 크기 때문에 같은 양의 도전재라도 활성탄과 활성탄 사이의 공간을 더욱 많이 막을 수 있고, 이는 용량을 감소시키는 중요한 역할을 한다. 하지만 MWCNT의 첨가량이 많아지면 MWCNT 도전재와 활물질 역할을 동시에 하기 때문에 용량 증가 및 저

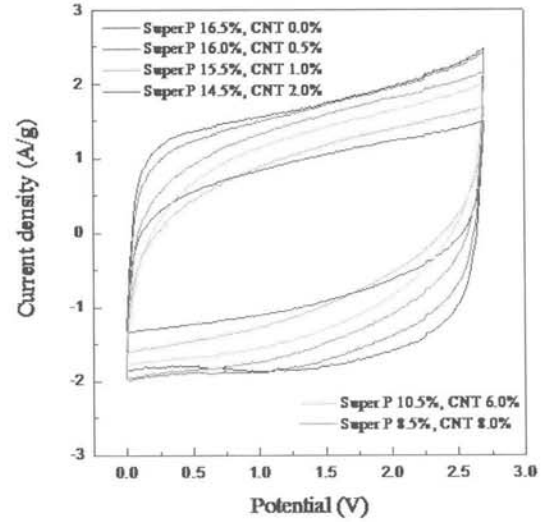


Fig. 5. CV curves with variation of Super P/MWCNT content.

항을 감소시킬 수 있고, 이때의 critical point가 6 wt%라는 것을 본 연구를 통해 확인 할 수 있었다.

그림 5는 전극에 함유되어 있는 MWCNT 배합비에 따른 CVs 곡선으로 0~2.7 V까지 0.5 mV/s의 scan rate로 측정하였다. 전압이 증가 할수록 무게당 전류 변화량을 측정하였으며, 도전재로 사용된 MWCNT의 양이 증가할수록 CVs 곡선이 조금씩 감소하는 것을 확인할 수 있다. 반면에 6 wt%부터 다시 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이러한 경향은 Fig. 1에 나타낸 단위밀도당 용량과 유사하다는 것을 알 수 있다. MWCNT의 함유량이 0~4 wt%와 6~8 wt%를 비교하면 CVs 곡선의 형태가 약간 다르게 나타남을 볼 수 있다. MWCNT가 0~4 wt% 함유되어 있는 경우는 이상적인 EDLC 사각형 곡선과 비슷한데, 6~8 wt%는 곡선이 약간 기울어 진 것을 확인할 수 있다. 이렇게 곡선이 변하는 것은 MWCNT의 함유량이 6 wt% 이상에서 활성탄뿐만 아니라 MWCNT에 이온의 물리적 흡·탈착이 효과적으로 발생한다는 것을 예상할 수 있고, 이는 용량을 증대시키는데 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있다.

따라서 전극의 전기전도도 증가 목적으로 MWCNT를 사용할 시 적어도 6 wt% 이상 첨가하여야만 효과가 발생한다는 것을 확인하였다. 이는 MWCNT가 전극 내에 고르게 분산되어 있는 것보다는 일정량이 응집되어 있어야만 효과가 더 크게 나타나기 때문이라 판단된다. 실험결과에서 보듯이 MWCNT를 적절히

분산시키면서 함량을 조절하면 단위체적당 용량을 증가시키면서도 저항을 최소화하여 스마트 그리드 시스템에서 분산전원 전력품질 안정화용으로 적용이 가능한 제품을 개발 할 수 있을 것으로 판단된다.

수행할 수 있기 때문이다. 따라서 고출력 제품을 제조하는데 있어 전극의 배합비는 MWCNT가 6 wt% 이상 첨가된다면 전기적 특성이 향상된 특성을 갖는 슈퍼커패시터 제품을 제작할 수 있다.

4. 결 론

슈퍼커패시터 전극에서 도전재로 사용되는 Super P와 MWCNT를 무게 비로 배합하여 복합 전극을 성공적으로 제조했다. 각각의 도전재 배합비에 따라 슈퍼커패시터 용량 및 저항값이 다르게 나타나고 MWCNT의 함유량이 적당해야만 용량 증가 및 저항이 감소한다. Super P가 0.5 wt%, MWCNT가 6.0 wt% 일 때부터 용량이 증가하였으며, 이는 MWCNT가 적어도 6 wt% 이상 함유되어 있어야 응집으로 인하여 전기전도도 및 용량 향상에 기여함을 의미한다. 이는 본 연구에서 도전재 Super P 대신 대체된 MWCNT의 첨가량이 적어도 6 wt% 이상 되어야 전극 내에서 MWCNT가 첨가 된 효과를 볼 수 있고, 이는 MWCNT가 활물질 및 도전재의 역할을 동시에

REFERENCES

- [1] C. Ashtiani, R. Wright, and G. Hunt, *J POWER SOURCES*, 154 (2), 561 (2006).
- [2] Jeong Woo Han, Kyeong Min Lee, Du Hee Lee, Sang Won Lee, and Jung Rag Yoon, *J. KIEEME*, vol 23, no. 8, 660, (2010).
- [3] Sun, Young Lee, Ick Jun Kim, Seong In Moon, and Hyun Soo Kim, *J. KIEEME*, vol 13, no. 12, 1133, (2005).
- [4] Y. J. Lee, J. C. Jung, J. Yi, S.-H. Baek, J. R. Yoon, and I. K. Song, *CURR APPL PHYS*, 10 (2), 682, (2010).
- [5] W. Kim, M. Y. Kang, J. B. Joo, N. D. Kim, I. K. Song, P. Kim, J. R. Yoon, and J. Yi, *J POWER SOURCES*, 195 (7), 2125, (2010).
- [6] A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp, *J POWER SOURCES*, 157, 11, (2006).