

## 탄화온도가 상이한 활성탄소 복합체 전극이 전기이중층 커패시터의 충방전 특성에 미치는 영향

조영근, 정두환, 김창수, 박소진  
한국에너지기술연구소 연료전지팀, 충남대학교 화학공학과

### Effect of carbonization temperature of AC/C composite electrode on electro double layer capacitor

Young Keun Jo, Doo-Hwan Jung, Chang-Soo Kim, So-Jin Park  
Korea Institute of Energy Research, Chungnam University

**Abstract** - Carbon is an attractive material on electro double capacitor which depend on charge storage in the electrode/electrolyte interfacial double layer. Carbonaceous material for double layer capacitor can be obtained from carbon powder, fiber, film and porous carbon sheet. The capacitance of electrodes using an activated carbon was influenced by a filling density of the carbon, thickness and internal resistance of the electrode. In this study, to reduce internal resistance and increase electric conductivity of the electrode, activated carbon/carbon(AC/C) composite electrode was fabricated. The capacitors which have energy densities of 68F/g(at 30°C), 109F/g( at 60°C) and 68F/cm<sup>3</sup>(at 30°C), 111F/cm<sup>3</sup>(at 60°C) were fabricated by using AC/C composite electrodes.

#### 1. 서 론

전기 이중층 커패시터는 기존의 축전지에 비하여 충방전 특성이 우수하고, 충방전 특성에 따른 성능 저하가 거의 없어 수명이 반영구적이다. 특히 수용성 전해질 전기 이중층 커패시터는 충방전시 물질 전달의 수반이 없이 전하의 이동에 의해 이루어지기 때문에 부하에 따른 우수한 충방전 특성을 나타낼 수가 있게 된다. 전기 이중층 커패시터의 전극 재료는 활성탄이나 활성탄소 섬유가 일반적으로 사용되어지고 있다.

활성탄 또는 활성탄소섬유를 직접 전기 이중층 커패시터의 전극으로는 1971년 Boss가 최초로 사용하였다. 그 후 다양한 수용성 전해질과 유기계 전해질을 사용하는 종류로 발전되어 왔다<sup>1)</sup>. 활성탄이나 활성탄소 섬유를 사용한 전극에서는 전극내부의 전기적인 접촉저항을 줄이기 위하여 금속과 같은 견고한 지지체로 가압하여 제조하였으나 최근에는 공정단순화를 위하여 활성탄소 복합체재료와 같은 가압이 필요치 않은 전극에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다<sup>2)</sup>.

본 연구에서는 전극의 저 접촉저항을 갖는 다공성 활성탄소/탄소복합체전극을 제조하여 이를 전극으로 사용한 전기 이중층 커패시터의 축전용량특성에 대하여 고찰하였다. 전극은 활성탄과 수지의 혼합비율을 변수로 페놀활성탄/페놀수지 복합체를 제조하고 이를 600-1000°C의 온도범위에서 탄화시킨 전극의 특성을 조사하였다. 또한 제조된 활성탄/탄소복합 전극은 30-80°C의 온도범위에서 10°C의 간격으로 충방전 특성과 AC 임피던스 법으로 에너지 저장 특성 분석을 행하였다.

#### 2. 본 론

##### 2.1 전극 제조

전극제조에 사용된 활성탄의 비표면적은 2,500m<sup>2</sup>/g을 갖는 간사이 열화학(주)의 MSC-25의 상용제품을 사용하였다. 활성탄 복합체를 제조하기 위한 바인더로는 레놀형 페놀수지((코롱(주))를 사용하였다. 전극제조는 활성탄에 대해 페놀수지를 70, 60, 50, 40, 30wt%로 첨가시킨후에 완전히 혼합하고 이를 금속몰드 내에서 온도 180°C, 압력 600Kg/cm<sup>2</sup>으로 가압 성형하여 활성탄/페놀수지 복합체를 만들었다.

제조된 복합체는 질소분위기 하에서 600-1000°C의 온도로 탄화하여 활성탄/탄소 전극을 제조하였다. 각각의 탄화온도에 따른 전극의 DC저항은 실온에서 DC four probe법 (EWLETT PACKARD 34401A Multimeter)을 이용하여 측정하였다. 저항측정용 시료의 크기는 30×30×2mm<sup>2</sup>이었다. 또한 제조된 전극의 비표면적은 기상흡착장치를 이용하여 77.35°K에서 질소흡착에 의한 BET 법으로 계산하였다.

##### 2.2 전극의 특성 분석

Fig1에서는 제조된 활성탄/페놀수지의 비를 각각 70, 60, 50, 40, 30wt%로 변화시키면서 제조한 후 1000°C의 온도에서 탄화시킨 복합체 전극의 SEM사진과 회절분석 결과를 보여주고 있다. 제조된 복합체 전극은 표면에 결점이 거의 없으며 전형적인 무정형 탄소임을 알 수 있다. 활성탄과 페놀수지 복합체는 탄화전의 전극 무게에 비하여 탄화후의 전극무게는 감량은, 600°C까지 탄화할 경우 약 23%, 1000°C까지 탄화할 경우에는 24wt% 정도로 무게의 감량이 보였으며 탄화온도에 따라 거의 선형성을 보였다. 그리고 600-1000°C사이의 온도에서는 약 1wt%의 무게 감량이 되었다. 이는 600°C 이하의 온도에서는 주로 첨가한 페놀수지의 비탄화 성분(Phenol, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> 등)이 열분해 되면서 일어나며, 그 이후의 탄화 온도에서는 전극의 무게 변화에는 영향을 거의 미치지 않으면서 세공의 구조나 전극의 표면관능기의 변화들이 변화되는 것으로 보인다.

DC 4 probe로 비저항을 측정한 결과, 탄화온도가 600°C인 전극의 비저항이 1.007 Ω-cm이고 온도를 1000°C로 증가시키에 따라서 전극의 비저항은 0.019 Ω-cm로 거의 선형으로 감소하였다. 이는 첨가한 페놀수지가 열처리 온도가 증가함에 따라 점차 전도성이 우수한 탄소 결정 구조로 전환되어 감을 의미한다.

Fig 2에서는 각 조건별로 제조된 활성탄/탄소 복합체 전극을 1000°C의 온도까지 탄화한 전극을 질소 기상 흡착 장치를 사용하여 측정된 전극의 비표면적을 나타내고 있다. 수용성 전해질을 사용한 캐패시터의 에너지 축전 용량에 큰 영향을 미치는 세공직경<sup>3)</sup> 17Å 이상의 세공이 차지하는 누적 비표면적만을 도시하였으며, 활성탄의 함량이 큰 경우의 전극이 약 275m<sup>2</sup>/g으로서 비표면적이 크게 나타남을 알 수 있다.

또한 복합체전극의 전체 비표면적은 활성탄의 함량이 70wt%인 시료가 1050m<sup>2</sup>/g이고 40wt%인 시료는 750m<sup>2</sup>/g으로 활성탄의 함량에 따라 거의 선형으로 변하였다. 또한 평균 세공직경은 27Å으로 활성탄의 함량이나 전극의 탄화온도와는 거의 무관하게 나타났다.

Fig. 3에서는 복합체 전극의 세공 직경에 따른 세공의 부피를 도시하였다. 본 복합체 전극의 세공부피의 경우에도 Fig. 2에서 보인 세공 비표면적의 경우와 유사한 경향을 나타내었다. 즉 활성탄의 함량이 70wt%인 전극의 세공부피는 0.155cm<sup>3</sup>/g, 40wt%인 전극은 0.119cm<sup>3</sup>/g을 각각 나타내었다. 즉 전기 이중층의 계면 형성에 영향을 줄 수 있는 전극의 비표면적이나 세공 부피에 영향을 주는 인자는 복합체 전극을 제조할 때 활성탄과 페놀 수지의 비가 가장 큰 영향을 미치는 것을 알 수가 있다.

### 2.3 충방전 특성실험

15×15×2mm<sup>2</sup> 크기를 갖는 복합체전극을 30wt% 황산 수용액에 감압 함침 한 후에 24시간 동안 유지하여 전극내부에 전해질이 충분히 담지 되도록 하였다. 함침된 두 전극의 사이에 폴리프로필렌 재질 전극 분리판을 삽입하고 전극의 양단에 금(Au) 전류 집전판을 부착시킨 단위 셀을 제작하여 측정하였다.

셀의 에너지 저장/방전특성은 30-80°C 범위에서 10°C의 간격으로 온도를 증가시키면서 측정하였다. WBCS 3000 Battery Cycler [WonATech] 사용하여 0.9V의 전압으로 1시간 동안 충전시킨 후에 20mA의 등전류로 단위 셀의 전압이 0.1V로 강하될 때까지 수행하였다.

단위 셀의 축전용량은 방전을 기준으로 계산했으며, 단위 셀의 내부저항 (equivalent series resistance)에 의한 전압 강하 (IR drop)의 영향을 고려하여 0.54V에서 0.45V (초기전압의 60%에서 50%)로 방전될 때까지 소요된 시간과 방전전류를 이용하여 아래의 식으로 계산하였다.

$$C = (I \times \Delta t) / \Delta V$$

여기에서 C는 축전용량으로서 farads(F)이고 I는 일정 방전전류로서 A의 단위를 그리고 ΔVs는 전압강하를 나타낸다.

Fig. 4에서는 제작한 셀의 전형적인 에너지 충전 방전 곡선을 나타내었다. 본 전극은 활성탄의 함량이 50wt%인 전극을 600°C에서 탄화한 전극 (전극무게 0.3652g)을 0.9V의 전압으로 3분 동안 충전시키고 50mA의 등전류로 방전시킬 때 셀의 전압강하를 나타낸다. 수 천회의 충방전을 반복하여도 그 성능에는 저하가 나타나지 않았다.

Fig. 5에서는 600-1000°C에서 제조한 전극으로 구성된 단위 셀을 30-80°C의 온도에서 충방전 시켰을 경우 건조된 전극의 중량 기준 축전용량을 나타내었고, Fig. 6에서는 부피 기준 축전용량을 나타내고 있다. 부

피 기준 전기축전용량은 중량 기준 축전용량보다 실용적인 면에서 더 중요한데 그 이유는 탄소전극은 일반 배터리에 사용하는 금속보다 비중이 상당히 작기 때문이다.

단위 셀의 충전 용량은 전극 제조 시 탄화 온도가 증가하면 전체적으로 축전 용량은 감소하고 있으며 600°C에서 탄화한 전극은 운전 온도가 30°C에서 60°C로 증가함에 따라 약 65%의 축전용량의 증가되나 1000°C에서 탄화한 경우는 오히려 감소하고 있다. 이와 같은 원인은 탄화온도가 증가하면 마이크로세공이 성장 혹은 합체하여 매크로세공으로 되려는 경향과 온도의 증가에 따른 전해질이온의 mobility도 함께 증가한 결과라고 사료된다. 특히 본 캐패시터는 황산 전해질, 즉 수용성계 전해질의 경우에는 전극에 존재하는 매크로세공 영역이 전기 이중층 형성에 유리하다는 선행 연구 결과와 유사한 경향을 나타내고 있다. 또한 저온에서 탄화한 시료의 경우에는 탄화되지 않고 남아 있는 관능기들이 단위 셀의 충방전에 영향을 주는 것으로 사료된다.

### 3. 결론

전극을 탄화하는 동안 전극의 비표면적은 활성탄의 첨가량이 70wt%와 40wt% 첨가된 전극에서 각각 1040m<sup>2</sup>/g과 700m<sup>2</sup>/g으로 활성탄의 함량이 클수록 전극의 비표면적도 증가하는 경향을 나타냈다. 또한 전기 이중층의 계면 형성에 의하여 에너지 저장에 효율적으로 사용할 수 있는 17Å이상의 세공이 차지하는 비표면적과 세공 부피도 전극제조시 활성탄의 함량이 증가할수록 잘 발달되었다. 그러나 활성탄의 함량이 너무 많아지면 제조된 전극의 성형성이 떨어지고 쉽게 부서지는 성질을 나타냈다. 복합체 전극을 600에서 1000°C까지 탄화시킨 경우에 전극의 비저항은 1.007에서 0.0019Ω-cm으로 거의 선형으로 감소하였다. 제조된 전극에 30wt% 황산 수용액을 함침한 후, 단위 셀을 0.9V로 10분 동안 충전한 후에 0.7V의 전압까지 20mA의 등전류로 방전에너지특성을 관찰한 결과, 활성탄의 함량이 60wt%인 전극(800°C에서 탄화)의 단위 중량당 에너지 저장 밀도는 68F/g(30°C), 109F/g(60°C)였으며, 단위 부피당 에너지 저장밀도는 68F/cm<sup>3</sup>(30°C), 111F/cm<sup>3</sup>(60°C)였다. 그리고 전극의 에너지 저장특성은 온도(30-80°C)가 증가함에 따라 증가하였다.

### [참고 문헌]

- [1] E.T.Eisenmann, *Proceedings of the symposium on electrochemical capacitors*, 95-20, 255(1995)
- [2] J.Tabuchi, T.saito, Y.Kibi, and A. Ochi, *IEEE*, 16, 431(1993)
- [3] Kim Kinoshita and Xi chu, *Proceedings of the symposium on electrochemical capacitors*, 95-29, 171(1995)

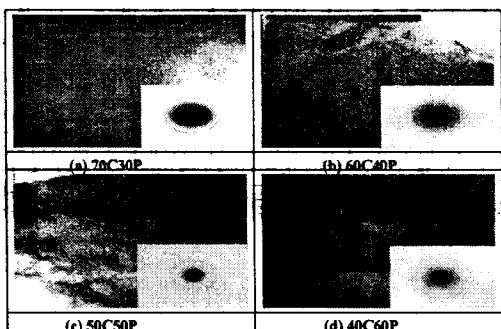


Fig.1 SEM of AC/C composite electrodes.

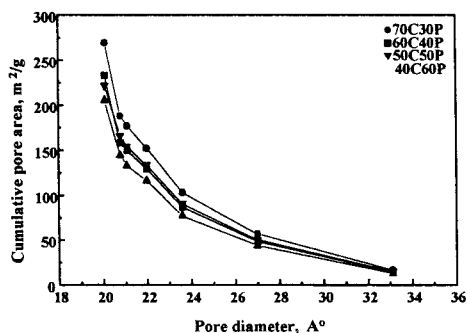


Fig.2 Relationship of cumulative pore surface area and mean pore diameter of AC/C composite electrodes.

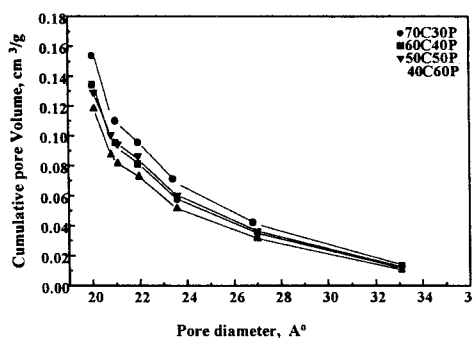


Fig.3 Relationship of cumulative pore Volume and mean pore diameter of AC/C composite electrodes.

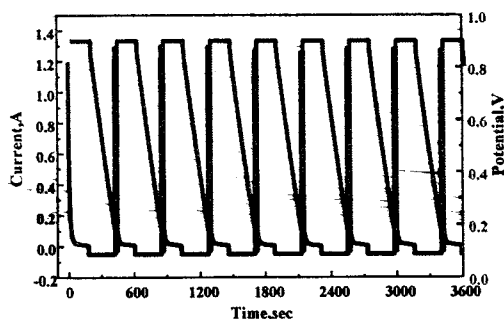


Fig.4 Charge and discharge characteristics of AC/C composite electrode (50C50P, carbonized temp. is 600°C). Weight electrode : 0.3652g, charge : 0.9V, 3min, discharge : 50mA

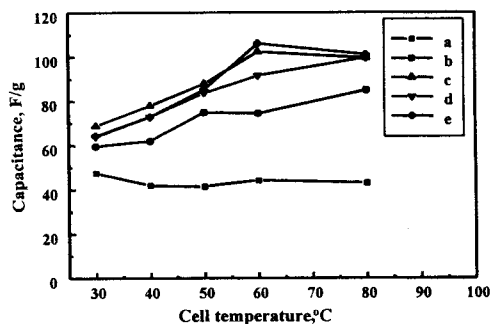


Fig.5 Relationship of cell temp. and capacitance per unit weight of electrode prepared by various carbonization temp. a:1000°C, b:900°C, c:800°C, d:700°C, e:600°C.

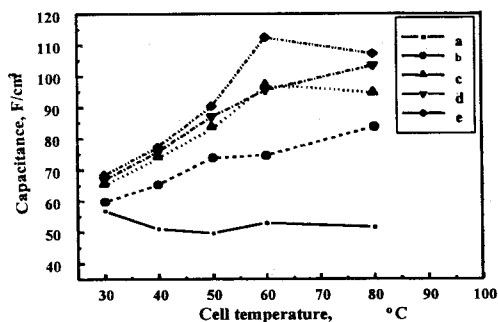


Fig.6 Relationship of cell temp. and capacitance per unit volume of electrode prepared by various carbonization temp. a:1000°C, b:900°C, c:800°C, d:700°C, e:600°C.