

PVdF-PVP 복합결합제를 이용한 EDLC의 성능과 안정성

Performance and Safety of EDLC of PVdF-PVP Mixed Binder

김 경 민 오 호 성
Kyung-Min Kim, Ho-Sung Oh
정 세 일 이 용 옥
Se-Il Jung, Yong-Wook Lee
강 안 수
An-Soo Kang

ABSTRACT

High surface area and high pore volume activated carbon was prepared by KOH activation of rice hull. The electrodes were fabricated by compounding the commercial and rice hull activated carbons with PVdF and PVdF-PVP mixed binders without addition of conductivity improver. The electrodes fabricated with rice hull activated carbon and PVdF-PVP mixed binders showed the best performance because the PVP played as a pore-forming agent. The electrode exhibited excellent electrochemical characteristics having $7.9 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ of energy density, $33.5 \text{ F}/\text{g}$ of specific capacitance, 0.7Ω of ESR and good efficiency of self-discharge compared with that fabricated with commercial activated carbons.

1. 서 론

최근 전기, 전자 기술의 발전으로 각종 휴대용 전자 기기를 비롯하여 전기 자동차 등과 같은 대용량의 독립된 전원 장치가 요구되는 시스템이나, 순간적으로 발생하는 과부하를 조절/공급하는 시스템을 위한 에너지 저장 장치가 필요하다. 또한 전원이 순간적으로 정전될 경우에 시스템의 memory 손실방지를 위한 back-up용 전원이 요구된다. 그 대책으로 현재는 납축전지, Ni-Cd전지, Ni-MH전지 및 Li전지 등 2차전지가 널리 이용되고 있으며, 전극, 전해액, 격리막 및 집전체 등의 기초 소재 개발 및 전기적 성능 개선에 대한 연구가 활발히 진행중이다. 그러나 산화·환원반응을 이용하여 에

너지를 저장하는 2차전지는 수명이 짧고 사용 온도 범위가 좁아 특수한 기기의 경우 보호 회로 또는 장치가 필요하다. 이러한 문제의 해결 방안으로 현재 물리적인 전하의 흡·탈착을 이용하여 에너지를 저장하고 종래 커패시터와 2차전지의 기능을 합친 전기이중층 커패시터(electric double layer capacitor, EDLC)는 새로운 형태의 에너지 저장장치로서 확실한 지위를 차지하고 있다[1,2].

EDLC는 2차전지와 비교하여 사용 온도 범위(EDLC/2차전지 ; $-25\sim 70/0\sim 40$ °C)와 전압 범위(3.0/1.3 V)가 상대적으로 넓고, 충전속도가 매우 빠르며 높은 동력밀도를 나타내는 장치로 종래의 2차전지에 보완적이고 충방전 cycle이 반영구적인 장점이 있다. 또한 EDLC는 사용 중 유지보수가 필요 없고, 2차전지에 비해 중금속(Pb, Cd 등)을 사용하지 않고 활성탄을 사용하기 때문에 공해 유발의 위험성이 극히 적은 장점이 있다[1,2].

따라서 EDLC의 주된 연구대상은 정전용량, 내부저항 및 에너지밀도 등의 전기적 특성을 향상시키는 것으로 이를 위해서 전극은 높은 전기전도성, 열전도성, 내부식성, 낮은 열팽창율, 높은 비표면적, 그리고 높은 순도를 지니고 있는 활성탄소계를 주로 사용한다[3].

EDLC는 비표면적이 큰 활성탄 전극을 사용하여 farad 단위의 높은 정전용량 특성을 나타내며 충·방전 cycle에 의한 성능변화 및 열화가 극히 작은 특성을 가지고 있다[4].

일반적으로 EDLC의 정전용량은 두 전극 사이의 간격이 좁을수록, 전해액의 유전상수 및 전극의 비표면적이 클수록 증가한다[1,5]. 특히, 활성탄 전극의 세공의 크기, 분포 및 비저항 등 사용되는 전극 특성으로 인해 EDLC의 고유 특성이 나타난다[5-8]. 또한 에너지밀도를 증가시키기 위해서 전극소재인 활성탄과 전극제조를 위한 결합체(binder)가 중요한 연구대상으로 주목받고 있다[9].

따라서 본 EDLC에서는 중간세공의 분포가 비교적 크다고 발표된 국산 왕겨를 원료로 수산화칼륨을 활성화제로 사용하여 제조된 왕겨 활성탄[10]을 이용하여 전극을 제조하였고 기존의 상업화된 활성탄과 비교하여 보았다. 또한 본 연구에서는 세공 분포를 달리하는 활성탄과 polyvinylidene fluoride(PVdF) 단일결합체 또는 PVdF와 막(membrane)에서 개공제로 사용되는 polyvinylpyrrolidone(PVP) 복합결합체 전극을 제조할 때, 조건을 변화하여 에너지밀도와 정전용량을 증가시키고 등가직렬저항(equivalent series resistance, ESR)을 최소화하고자 하였다. 또한 축전 특성이 우수한 EDLC를 제조하며, 활성탄의 종류, 세공분포 및 비표면적과 EDLC의 전기적 특성과의 상관관계를 고찰하고자 하였다.

2. 실험결과 및 고찰

2-1. PVdF-PVP 복합결합체 함량 변화에 따른 특성

전극강도를 보강하고 저항을 감소시켜 보다 우수한 전극을 제조하기 위하여 가교 (cross-linking) 효과가 우수하고 막에서 개공제로 사용되고 있는 점에 착안하여 PVP를 첨가하여 동일한 조건에서 실험하였다[11]. PVdF와 PVP를 1:1 중량비율로 혼합하여 NMP에 용해하여 용액상태로 제조하고, PVdF와 PVP 결합제를 활성탄과 중량비율로 4~6 wt.% 범위에서 혼합한 전극의 특성을 Table 1에 나타내었다. PVdF에 PVP를 1:1 비율로 혼합하여 전극을 제조한 결과 PVdF 단일결합제보다 전극강도가 개선이 되어 Table 1과 같이 전기적 특성이 향상되었다. 특히 결합제 함량이 5 wt.%일 때 MJ-25 전극의 경우 ESR이 0.7 Ω , 비정전용량 33.5 F/g 및 에너지밀도 7.9 W · h/kg으로 가장 우수하였고 대용량 커패시터로 상용화가 가능할 정도이었다.

결합제 함량이 5 wt.%일 때 정전압 2.3 V, 10분간 충전후 정전류 10 mA로 1.0 V까지 방전하면서 방전시간을 10회 연속 측정된 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 충·방전 cycle에 의한 일정한 성능 및 열화가 극히 작은 특성을 나타내어 에너지 저장 장치의 전극재료로서 안정하다는 것을 알 수 있었다.

Table 1. ESR, specific capacitance and energy density of EDLC containing activated carbon electrodes with various PVdF-PVP mixed binder contents.

Activated Carbon	Electric Characteristics	PVdF-PVP Binder		
		4 wt%	5 wt%	6 wt%
YP-17	ESR[Ω]	2.9	2.6	5.7
	Specific Capacitance[F/g]	13.3	17.6	14.5
	Energy Density [W · h/kg]	3.1	4.1	3.4
BP-20	ESR[Ω]	3.1	2.9	3.5
	Specific Capacitance[F/g]	13.9	19.7	14.9
	Energy Density [W · h/kg]	2.1	2.8	2.5
MJ-25	ESR[Ω]	0.9	0.7	2.5
	Specific Capacitance[F/g]	27.3	33.5	27.8
	Energy Density [W · h/kg]	6.4	7.9	6.5

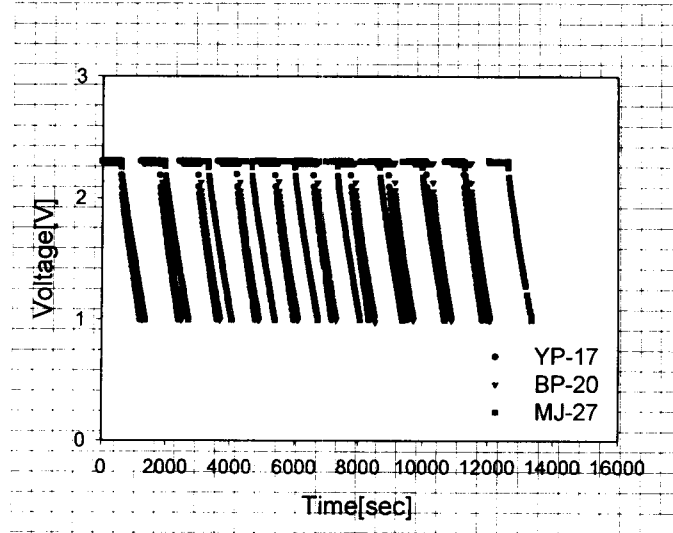


Fig. 1. Charge/discharge 10 cycle curves of EDLC containing electrodes with 95 wt.% activated carbons and 5 wt.% mixed PVdF-PVP binder.

2-2. Cyclic voltammogram(CV) 특성

외부로부터 단위셀 내부로 전기에너지를 공급할 때 주사속도(scan rate)에 대한 비정전용량의 영향을 알아보기 위하여 주사속도를 5~50 mV/sec로 변화시켜 CV를 측정하였다.

Fig. 2와 같이 MJ-25, 5 wt.% 복합결합제 전극은 주사속도가 10 mV/sec 이하에서 비정전용량 특성을 나타내었고, 주사속도가 커질수록 rounding(sloping) 현상이 증가하여 plateau 부분이 없어지고[1], 용량성 성능을 나타내는 사각 상자형 CV 모양이 없어지는 것을 보아서 용량성 거동(capacitive behavior)이 크게 저하되는 것을 알 수 있었고 특히 10 mV/sec(임계주사속도) 이상에서 셀은 더욱 더 저항성(ohmic)이 되고 전기에너지는 저장되기보다는 분산되었다[12]. 이 특성은 주사속도가 커질수록 전해질 이온이 bulk에서 전극의 internal surface로 이동하는데 접근성이 감소하기 때문이다.

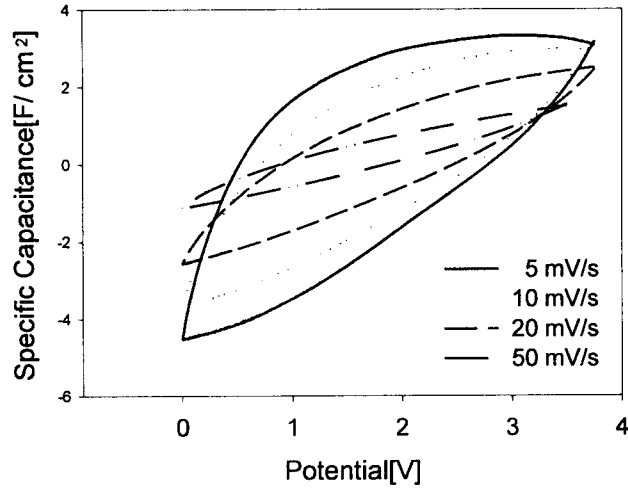


Fig. 2. Specific capacitance vs. potential profiles obtained with MJ-25 carbon electrode made from 95 wt.% activated carbon and 5 wt.% mixed PVdF-PVP binder as a function of scan rate.

3. 결론

(1) 넓은 비표면적과 중간-거대 세공 및 미세 세공이 균일하게 발달된 왕겨 활성탄은 PVdF-PVP 복합결합제를 사용할 경우 PVP의 개공제 역할 때문에 특히, 중간세공이 발달된 이상적인 전극을 제조할 수 있었고 EDLC의 자기방전율과 충·방전 cycle이 우수한 전극재료로 적합한 것을 알 수 있었다.

(2) 왕겨 활성탄과 PVdF-PVP 복합결합제로 제조한 전극에서 에너지밀도 $7.9 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$, 비정전용량 33.5 F/g 및 ESR $0.7 \text{ } \Omega$ 의 우수한 특성을 갖는 커패시터를 제조할 수 있었고

기존의 상업화된 YP-17, BP-20 활성탄 전극에 비교하여 우수한 전극특성을 나타내었다.

(3) 왕겨 활성탄으로 제조한 전극이 종래 상업화되어 있는 전극에 비교하여 2배 정도 에너지밀도가 우수하였고, 특히 carbon black 계통의 도전성 개량제를 첨가하지 않고 $7.9 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$ 의 높은 에너지밀도를 얻을 수 있었다. 따라서 도전성 개량제를 첨가할 경우 25~30% 이상의 에너지밀도를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

[참 고 문 헌]

1. Conway, B. E.: "Electrochemical Supercapacitor", Kluwer Academic, N.Y.(1999).
2. 西野 敦, 直井勝彦: "大容量キャパシタ技術と材料", シ-エムシ-, 日本(1998).
3. Sarjeant, W. J., Zirnheld, J. and MacDougall, F. W., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **26**, 1368(1998).
4. Kibi, Y., Sato, T., Kurata, M., Tabuchi, J. and Ochi, A.: *J. Power Sources*, **60**, 219(1996).
5. Tanahashi, I., Yoshida, A. and Nishino, A.: *Denki Kagaku*, **56**, 892(1988).
6. Liu, K. C. and Anderson, M. A.: *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 124(1996).
7. 前田崇志, 第22回炭素材料學會年會要旨集, "活性炭素纖維を電極とした電氣二重層キャパシタの特性", 234(1995).
8. Shi, H.: *Electrochim. Acta*, **41**, 1633(1996).
9. Mayer, S. T., Pekala, R. W. and Kaschmitter, J. L.: *J. Electrochem. Soc.*, **140**(2), 446(1993).
10. 김명수, 홍종철 : 화학공학, 36, 913(1998).
11. Yoo, S. H., Jho, J. Y., Won, J. G., Park, H. C., Kang, Y. S., and Kim, U. Y.: Proceedings of the World Polymer Congress, Gold Coast, Australia(1998).
12. Ricketts, B. W. and Ton-That, C.: *J. Power Sources*, **89**, 64(2000).