

전기이중층 캐패시터용 고밀도 활성탄소섬유 전극의 제조

최영옥, 김종휘*, 양갑승

전남대학교 응용화학공학부, *한국에너지 기술연구원

Preparation of Densified ACFs for Electrodes of Electrical Double Layer Capacitor

Young Ok CHOI, Jong Huy Kim*, Kap Seung YANG

Faculty of Applied Chemistry, Chonnam National Univ., Kwangju, Korea,

*Korea Institute of Energy Research, Yusong, Taejeon, Korea

1. 서론

탄소재료는 높은 전기전도도 및 기계적 강도, 화학적 안정성, 큰 비표면적(1000~3000 m²/g) 등의 특성 때문에 연료전지, 리튬이온 이차전지, 전기이중층 캐패시터(electric double layer capacitor, EDLC)의 전극 활물질로 주목받고 있다[1]. 일반적으로 활성탄소섬유는 1000~3000 m²/g의 비표면적을 갖기 때문에 종래의 필름 콘덴서와 세라믹 콘덴서에 비해 비약적인 고용량(체적당 수천 배, Farad급)을 얻을 수 있다. 전기이중층 캐패시터는 수명이 반영구적이며 사용온도의 범위가 넓고 안전하다는 장점을 지니고 있으며 이러한 캐패시터의 성능은 전극으로 사용되는 활성탄소 섬유의 비표면적, 세공의 크기, 구조 및 형태, 표면의 관능기 및 전기 전도도 등의 특성에 크게 좌우된다[1-3].

본 연구에서는 석탄계 등방성 핏치로부터 방사를 통해 섬유를 제조한 후, 안정화(불용화), 고밀도화, 탄화 및 활성화를 통해 고밀도화된 활성탄소섬유를 제조하였다. 이를 전기이중층 캐패시터 전극으로 이용하여 그의 특성을 살펴보았다.

2. 실험

석탄계 고연화점의 등방성 핏치(Osaka Gas Chemicals Co., Japan, 연화점 312°C)로부터 용융방사, 산화 안정화, 고밀도화하고, 이를 탄화한 후 여러 조건에서 수증기에 의한 활성화를 통해 고밀도 활성탄소 섬유(DACF)를 제조하였다. 여러 가지 분석장치(NMR, FT-IR, XRD, SEM 등)를 통해 프리커서 핏치 및 각각의 공정에서 제조된 시료들에 대해 분석하였으며 DACF의 표면 특성은 77.4K에서 질소 등은 흡착을 통해 살펴보았다. 제조된 DACF 전극의 충방전 특성은 두 개의 DACF 전극, 분리막, 전해질(7.5 몰의 KOH 수용액)로 단위 셀(Fig. 1)을 구성하여 EDLC 특성을 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

용융방사를 통해 얻은 섬유를 안정화 한 후 고밀도화 장치(Fig. 2)를 통해 바인더를 사용하지 않고 0.4-1.2 g/cc의 밀도를 지니는 디스크를 제조하였고 이를 탄화 및 수증기에 의한 활성화하여 EDLC 전극용 DACF를 제조하였다. Figs. 2와 3은 각각 사용된 고밀도화에 의한 디스크 성형장치와 디스크의 압력에 따른 충전밀도의 변화를 나타내며 압력이 증가함에 따라 디스크의 밀도가 증가함을 알 수 있다.

고밀도화된 탄소섬유 디스크(DCF)는 원형의 섬유 형태를 그대로 지니고 있으며, 구성 섬유들 사이의 균일한 공간은 활성화시 산화가스로 사용되는 수증기/질소 혼합기체가 이동하는데 충분한 것으로 여겨진다(Fig. 4).

Fig. 5는 DACF 전극의 burn-off에 따른 BET 비표면적과 평균 기공의 크기를 나타낸다. 일반적으로 비표면적과 pore volume은 burn-off의 증가에 따라 증가함을 알 수 있다.

고밀도화를 하지 않은 섬유의 경우 전기전도도는 탄화한 시료의 경우 220 S/cm이나 활성화에 의해 1/7 정도로 감소하며, DACF의 경우는 디스크를 구성하는 섬유들 사이의 접촉 저항에 의해 23 S/cm 값

으로 감소하나 이는 전극으로 응용하기에 충분히 큰 값으로 여겨진다(Table 1).

Table 1. The electric conductivities of the samples prepared from coal tar based pitch

Sample	Conductivity (S/cm)
CF (Fiber form)	2.2×10^6
ACF (Fiber form)	3.2×10
DACF (Disc form)	2.3×10

Fig. 1과 같이 구성된 단위 셀의 충방전을 통해 EDLC의 용량을 계산하여 방전전류밀도에 따른 단위 셀의 단위 중량당 정전용량(F/g) (Fig. 6) 및 단위 부피당 정전용량(F/cm³) (Fig. 7)을 나타내었다. 정전용량은 각각 90-150 F/g 및 22-29 F/cm³을 보이며 48%의 burnoff를 지닌 DACF로 구성된 단위셀이 가장 큰 용량을 나타내며 이는 표면적의 증가에 의한 전기이중층의 넓어짐에 기인한다. 단위 체적당 용량은 20%, 48%, 30%, 24% burnoff를 지닌 DACF로 구성된 단위셀 순으로 증가됨을 알 수 있으며 이는 비록 낮은 비표면적을 지녔지만 높은 밀도를 지닐수록 높은 체적당 용량을 발현할 수 있음을 제시한다.

4. 결론

석탄계 등방성 프리커서 피치로부터 용융방사 및 안정화를 통해 안정화된 섬유를 제조 한 후, 고밀도화, 탄화 및 활성화를 통해 어떠한 바인더의 사용없이 높은 충전밀도(0.4-1.2 g/cc)를 지니는 전기이중층 캐패시터의 전극으로 사용될 수 있는 디스크를 제조하였다. 고밀도 디스크로 구성된 단위 셀의 용량은 90-150 F/g 및 22-29 F/cm³을 나타내었으며 효과적인 증기공의 증가를 통해 더 큰 용량의 발현시킬 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. K. Kinoshita and Xi. Chu, *The Electrochemical Society Proceedings*, **29**, 171-181 (1995).
2. I. Tanahashi, A. Yoshida and A. Nishino, *Carbon*, **28**(4), 477 (1990).
3. I. Tanahashi, A. Yoshida and A. Nishino, *Carbon*, **28**(5), 611 (1990).

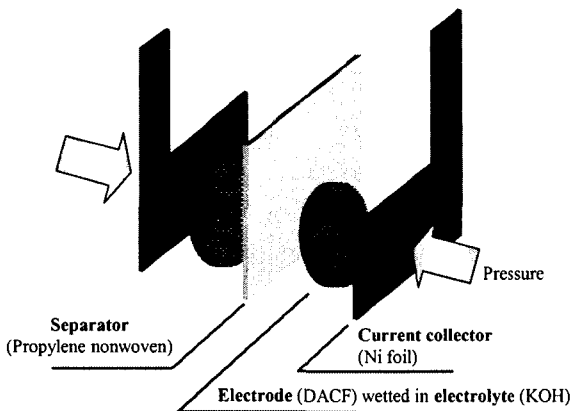


Fig.1. Schematic representation of the EDLC unit cell.

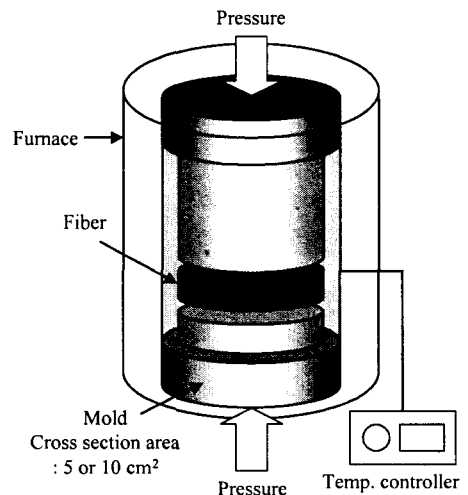


Fig. 2. Sketch of densification apparatus.

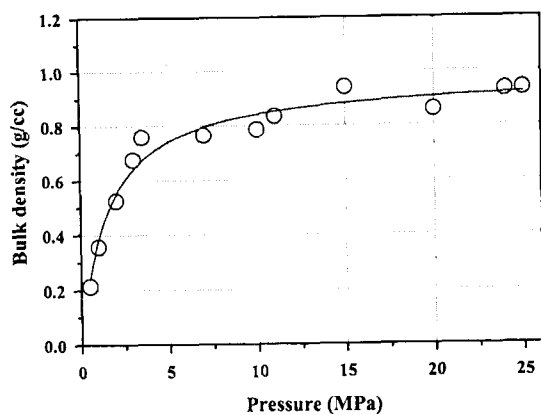


Fig. 3. Effect of pressure on the bulk density.

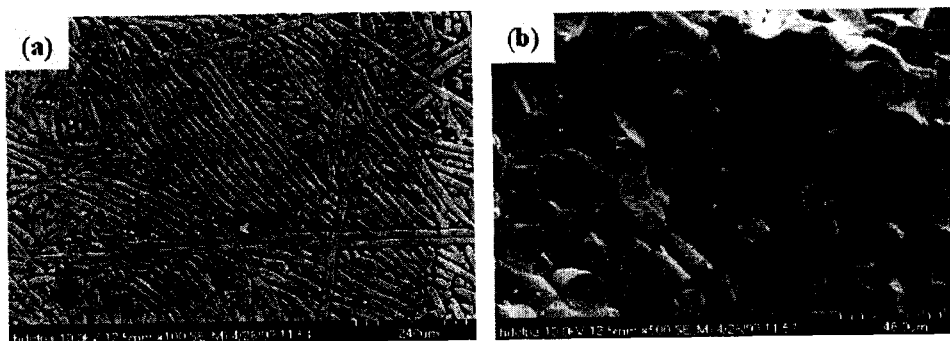


Fig. 4. SEM microphotographs of DCF pressed at 20 MPa, 400°C for 10 minutes; (a) surface, (b) cross section.

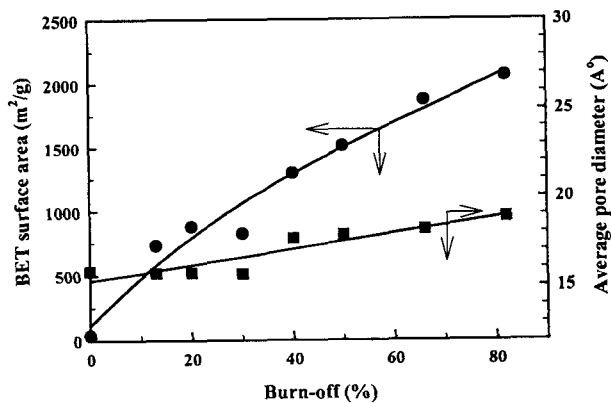


Fig. 5. BET surface area and average pore diameter of DACF as a function of burn-off %.

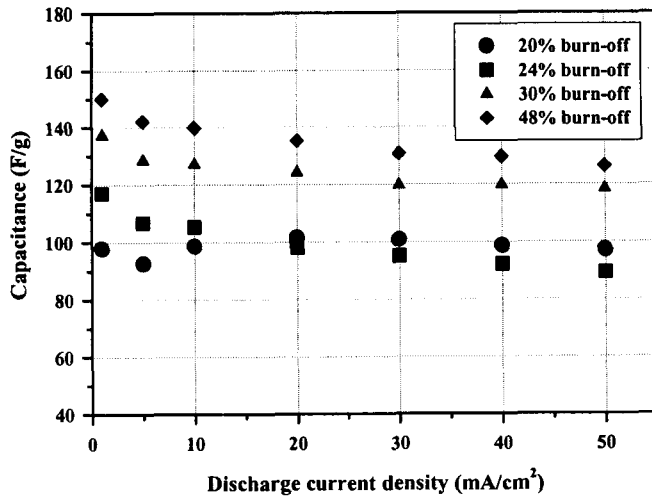


Fig. 6. Specific weight capacitance (F/g) dependencies on the discharge current density.

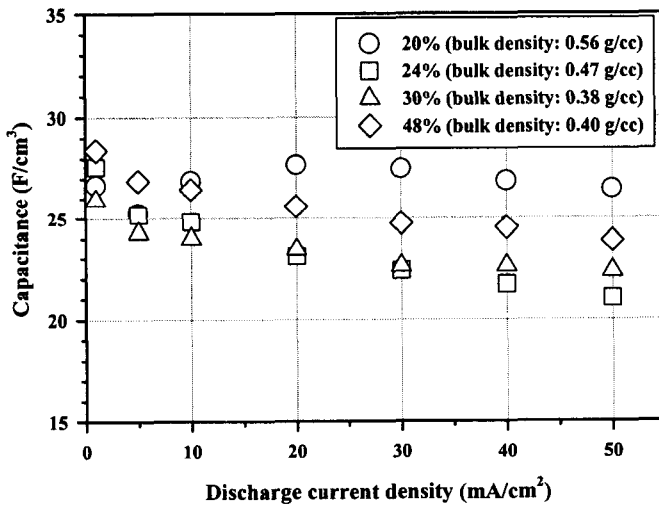


Fig. 7. Specific volume capacitance (F/cm³) dependencies on the discharge current density.