

CMC+PTFE 혼합바인더 전극의 제조 및 전기화학적 특성

김익준, 이선영, 문성인
한국전기연구원

Fabrication of CMC+PTFE Electrode and it's Electrochemical Performances

Ick-Jun Kim, Sun-Young Lee, and Seong-In Moon
KERI

Abstract

This work describes the effect of electrode binder on the characteristics of electric double layer capacitor. Among carboxymethylcellulose (CMC), Polyvinylpyrrolidone (PVP), Polyvinyl Alcohol (PVA), and Polyvinylidene Fluoride (PVDF), the unit cell using CMC showed good rate capability between $2.5\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 100\text{mA}/\text{cm}^2$ current density. However, CMC as a binder is incongruent, because the electrode bound with CMC is rigid and easy to crack during a press and winding process for fabrication of capacitor.

The unit cell capacitor using the electrode bound with binary binder composed of CMC and Polytetrafluoroethylene (PTFE), especially in composition CMC : PTFE = 60 : 40 wt.%, has exhibited the better mechanical properties than those of the unit cell with CMC.

On the other hand, it was also noted that the mechanical properties of CMC+PTFE electrode, coated on underlayer composed of CMC and carbon black, were much improved the binding force.

Key Words : EDLC, Binder, Specific capacitance, Resistivity, Conductive adhesive, Bending test

1. 서 론

전기이중층 커패시터는 전지와는 달리 충방전 특성이 이온의 물리적인 흡탈착에 기인하는 것으로, 많은 에너지를 모아두었다가 수 초 또는 수십 초 동안에 높은 출력의 에너지를 발산하고 높은 충방전 효율, 장수명 등의 특성을 가지고 있다 [1-5]. 전기이중층 커패시터는 종래의 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 Honda FCX에 커패시터를 장착하고 있고, 향후 전기자동차의 ISG용으로 커패시터가 채택될 경우 커패시터에 대한 수요는 기하급수적으로 증가할 것으

로 예측되고 있다 [6].

전기이중층 커패시터의 높은 출력 특성은 커패시터의 내부저항이 전지보다 매우 낮기 때문이다. 실제로 2.3V, 3000F급의 상용화된 커패시터의 경우, 내부저항의 값이 약 $0.4 \sim 1\text{m}\Omega$ 을 갖고 있으며 1000A 이상의 방전전류를 수 초간 발생시킬 수 있다. 전기이중층 커패시터의 출력특성은 커패시터를 구성하는 요소들의 전기저항특성에 영향을 받는다. 전극의 구성요소 중 바인더의 요구특성은 우수한 결합력 및 기계적 강도를 유지하는 것에 있다. 전극 성분들 간의 바인더에 의한 우수한 결합력은 전극밀도의 향상에 의한 전극 내 충전용량의 개선과 입자들 간의 접촉저항을 감소시키는 역할을 하고, 기계적 강도는 전극제조 또는 커패시터의 제조공정에서의 과도한 전극 내 충격을 흡수하여 전기적 단락을 방지하는 역할을 한다. 일반적으로 슬러리 공정에 의해 제조하는 전극에서의 바인더의 경우, 전

극의 전기적 특성과 기계적 특성이 우수한 바인더를 각각 혼합하여 사용하는 경우가 많다 [7].

본 연구에서는 전기이중층 커패시터 전극의 결합력과 유연성 등의 기계적 강도의 개선과 내부저항을 감소시켜 출력 특성을 향상시킬 목적으로 전극의 구성성분 중, 바인더의 영향을 조사하였다. 이때 바인더의 1 성분계 또는 2 성분계의 영향을 조사하였고, 2 성분계 바인더를 사용할 경우, 조성비에 따른 전기 이중층 커패시터의 전기화학적 특성 및 공정상의 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 전기이중층 커패시터용 전극의 제조

전기이중층 전극의 구성 성분 중, 활물질은 MSP-20 (비표면적 : 2000m²/g, Kansai Coke & Chemicals Co.), 도전재는 Super P Black (이하 SPB, supplied by MMM Carbon), 바인더로는 Carboxymethylcellulose (이하 CMC), Polyvinylpyrrolidone (이하 PVP), Polyvinyl Alcohol (이하 PVA), Polyvinylidene Fluoride (이하 PVDF) 및 Polytetrafluoroethylene Emulsion (이하 PTFE)를 사용하였으며, 활물질 : 도전재 : 바인더 = 83 : 10 : 7 %의 구성 성분들 간의 중량비로 전극을 형성하였다.

그림 1은 전극의 제조공정을 나타낸다. 단일 바인더 또는 CMC와 PTFE로 구성된 혼합 바인더는 각각의 용매에 용해시킨 후 도전재인 SPB과 Ball mixing하여 혼합하였다. Ball mixing은 원통형 용기에 ZrO₂ 볼과 함께 슬러리를 첨가 후 200rpm으로 48시간동안 행하였다. 이 후 활성탄소인 MSP-20 분말을 슬러리에 일정량 첨가한 후 planetary mixer를 이용하여 혼합하였다. 이 슬러리는 에칭 Al 집전체에 균일 도포하여 전극을 제조하였다.

코팅된 전극은 80℃에서 2시간 동안 건조시킨 후 상온에서 rolling press를 사용하여 압착한 후 두께가 80μm로 조절하고 4×3 cm²의 크기로 재단하였다. 전극은 120℃의 진공건조기에서 overnight하여 건조시키고, 전기이중층 커패시터의 조립은 Dew point가 -60℃ 이하인 Dry room에서 행하였다. Cell은 동일한 전극사이에 celgard 3501의 격리막을 삽입한 후 Acetonitrile에 1.2M의 TEABF₄의 전해질 염이 함유된 전해액을 함침하여 제조하였다.

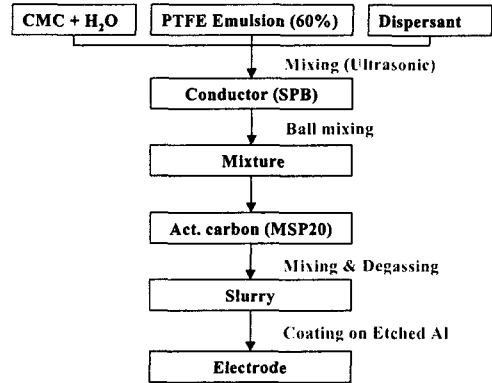


그림 1. 전극 제조 공정.

Fig. 1. Fabrication process of electrode.

2.2 충·방전 실험 및 특성분석

충·방전 실험을 하기 위하여 충방전 시험기 (MACCOR, 모델명 MC-4)에서 정전류법으로 충·방전하였다. 구동전압은 0~2.5 V, 전류밀도는 2.5mA/cm²~100mA/cm²의 범위 내에서 측정하였다. 전기이중층 커패시터의 축전 용량은 시간-전압 곡선에서 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$C = dt \cdot i/dV \dots\dots\dots(1)$$

전극의 저항은 DC 4단자법을 사용하여 측정하였으며, Cell의 내부저항 (ESR)은 방전곡선에서의 IR drop으로부터 구하였다. 저항은 식 (2)에 의해 계산하였다.

$$\rho = R \times S / t \dots\dots\dots(2)$$

여기서 S는 전극의 단면적, t는 전극의 두께를 나타낸다.

한편 전극의 굽힘면 또는 표면은 SEM (scanning electron microscope, S-2700, Hitachi Co.)을 사용하여 관찰하였다.

3. 실험 결과

3.1 단일 바인더의 영향

그림 2는 CMC, PVDF, PVA 및 PVP의 단일 바인더를 첨가한 전극을 사용하고 제조한 cell들의 전류밀도에 따른 방전시의 활성탄소 당 비축전용량의 변화를 나타낸다. 그림에서 CMC에 비해 PVDF, PVA 및 PVP 순서로 전류밀도의 증가에 따른 비축전용량의 감소가 크다.

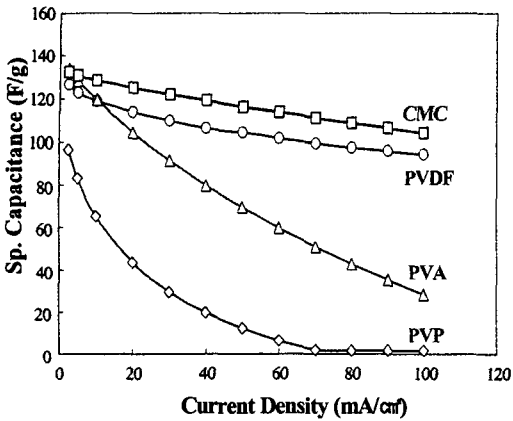


그림 2. 각 바인더별 cell의 전류밀도에 따른 비축 전용량의 변화.

Fig. 2. Variation of the specific capacitance as a function of current density for unit cells using each binder.

표 1은 바인더 종류별로 제조한 전극의 전극밀도 (g/cm^3), 전극저항 (Ωcm) 및 cell 저항 (Ωcm)을 나타낸다. Cell의 저항은 방전 시 내부저항에 의한 전압강하 (IR drop)로부터 계산한 값이다. 표에서 전극밀도는 CMC에 비해 PVDF, PVA 및 PVP를 사용한 전극이 높으나, 전극저항은 CMC가 $0.21\Omega\text{cm}$ 로 가장 낮은 수치를 나타냄을 알 수 있다. 일반적으로 전극밀도가 높으면 입자들 간의 충전 밀도가 높아져 conducting path의 증가에 의한 전기 전도도가 향상된다. 그러나 표에서 결과는 전극밀도가 높은 PVDF, PVA 및 PVP를 사용한 전극의 전극저항이 높다. 이는 CMC에 비해 이들 바인더가 입자들 간의 결합력은 높이나 입자들 간의 저항으로 존재하여 오히려 접촉저항을 증가한 결과인 것으로 판단된다. 한편 표에서 cell 내부저항은 전극저항과 비례관계에 있는 것으로부터, 방전시의 cell의 내부저항은 전극저항에 영향을 받는 것을 알 수 있다. 이들 결과로부터 cell의 전기적 특성은 전극제조시의 바인더 성분에 많은 영향을 받는 것을 알 수 있다.

표 1. 단독 바인더를 사용한 전극의 특성.

Table 1. Properties of the electrode using single binders.

Binder	Density (g/cm^3)	Resistivity of	
		electrode (Ωcm)	of cell (Ωcm)
CMC	0.54	0.21	9.1
PVDF	0.82	0.46	10.2
PVA	0.61	0.83	26.7
PVP	0.86	1.33	41.5

그림 3은 단일 바인더 중에서 전기적 특성이 우수한 CMC를 이용하여 제조한 전극의 단면과 굽힘면의 SEM 사진을 그림 3 (a) 및 그림 3 (b)에 각각 나타내었다. 단면사진에서 활성탄소 입자는 수백 nm 크기의 SPB 입자와 혼재되어 있는 것을 알 수 있고, CMC 바인더는 각각 입자들을 결합하고 있는 것으로 판단된다. 전극을 접은 후 관찰한 굽힘면 사진에서 집전체로부터의 활성탄소 전극의 박리 또는 파쇄현상이 일어나는 것을 알 수 있다. 이는 CMC를 바인더로 사용할 경우, 적층형 또는 권취형 커패시터 제조시 과도한 압착 또는 권취로 인해 전극의 균열 또는 부분적 박리가 일어나고, 이로 인해 cell의 내부저항을 증가시키는 요인이 될 것으로 판단된다.



그림 3. CMC 바인더를 사용한 전극의 SEM 사진.
Fig. 3. SEM micrographs of the electrode using CMC binder.

3.2 CMC+PTFE 혼합 바인더의 영향

3.1 절에서 CMC 바인더로 제조한 전극은 전기적 특성은 우수하나 기계적 충격에 취약한 것을 알 수 있었다. CMC를 이용하여 전극의 기계적 특성을 개선하기 위해서는, 전기적 안정성과 함께 기계적 유연성을 가지는 성분을 첨가할 필요가 있다. PTFE의 경우, 내전기화학과 내전해액성이 우수하고 kneading 공정에 의한 전극제조에 적용될 정도로 기계적 특성도 우수하나, 용매에 용해되지 않아 슬러리 공정에 단독 바인더로 적용되지 않는다 [8]. 본 절에서는 CMC와 PTFE로 구성된 혼합 바인더의 효과를 조사하였다.

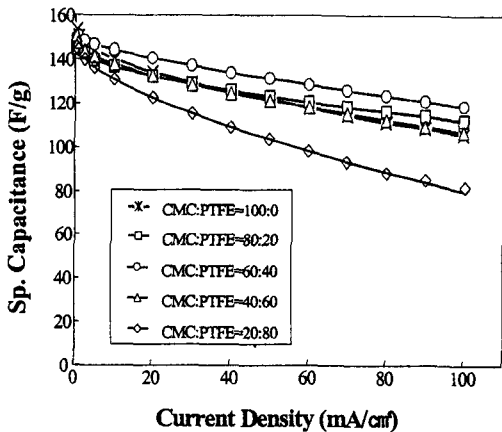


그림 4. CMC+PTFE 전극을 사용한 셀의 전류밀도에 따른 비축전용량의 변화.

Fig. 4. Variation of the specific capacitance as a function of current density for unit cells using CMC+PTFE binary binder.

전극제조에 사용된 바인더의 7 중량% 중 CMC와 PTFE의 구성비를 달리하여 제조한 cell들의 방전 전류밀도에 따른 활성탄소 당 비축전용량의 변화를 그림 4에 나타내었다. 그림에서 혼합 바인더 중 PTFE가 차지하는 중량비가 40%까지 전류밀도에 따른 비축전용량의 기울기가 완만해지는 것을 알 수 있고, PTFE의 중량비가 60% 이상에서는 급격한 감소를 나타낸다.

표 2는 혼합 바인더의 중량별로 제조한 전극의 밀도, 저항 및 cell의 저항은 나타낸다. 전극의 밀도와 전극저항은 PTFE의 중량비가 20, 40%에서 증

가 또는 감소를 나타내고, cell의 저항은 PTFE의 중량비가 40%인 혼합바인더의 사용에서 가장 낮은 값을 나타내었다. 이 결과로부터 PTFE의 40% 근방의 중량비로 구성된 CMC+PTFE 혼합 도전체를 사용한 cell의 출력특성이 향상된 것은 전극밀도의 증가와 전극 저항의 감소에 의한 것으로 판단된다.

표 2. CMC+PTFE 바인더를 사용한 전극의 특성.

Table 2. Properties of the electrodes using CMC+PTFE binary binder.

Composition of binder (CMC:PTFE wt. %)	Density (g/cm³)	Resistivity of electrode (Ω cm)	Resistivity of cell (Ω cm)
100 : 0	0.60	0.21	9.1
80 : 20	0.62	0.22	9.0
60 : 40	0.62	0.18	7.8
40 : 60	0.60	0.42	19.2
20 : 80	0.60	0.80	42.0

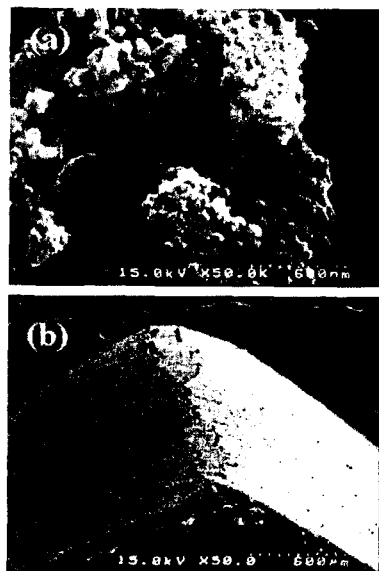


그림 5. CMC+PTFE 바인더를 사용한 전극의 SEM 사진.

Fig. 5. SEM micrographs of the electrode using CMC+PTFE binder.

그림 5는 CMC : PTFE가 60 : 40인 중량비로 구성된 혼합바인더를 사용한 전극의 단면과 굽힘면의 SEM 사진을 그림 5 (a)와 그림 5 (b)에 각각 나타내었다. 단면사진에서 SPB 또는 활성탄소 입자들 간에 실타래처럼 연결된 PTFE가 존재하는 것을 알 수 있다. 초기에 혼입된 구형의 PTFE는 ball mixing 공정 중 ball 간의 충격에 의해 섬유형태로 늘어나고 최종적으로는 섬유망 사이에 입자들을 잡고 있는 형태로 전극을 구성한다. 굽힘면의 사진에서 부분적으로 균열은 관찰되나 그림 3 (b)와 같이 CMC 단독 바인더를 사용한 전극에서 관찰되는 부분적 박리는 관찰되지 않는다. 이는 그림 5 (a)에서 관찰되는 섬유상의 PTFE가 기계적 특성을 개선하기 때문으로 사료된다.

3.3 Underlayer의 영향

3.2절에서 CMC의 단독 바인더에 비해 CMC : PTFE가 60 : 40 중량비로 구성된 혼합바인더를 사용한 전극 또는 cell의 전기적, 기계적 특성이 개선된 것을 알 수가 있었다. 그러나 혼합바인더로 사용한 전극에서 PTFE는 입자들 간의 결합력을 개선시키기는 하나, 전극과 에칭 AI 집전체와의 결합력은 개선시키지 못한다. 이는 PTFE가 용매에 용해되지 않아 슬러리 상태에서 집전체와의 직접적인 결합력을 부여하지 못하기 때문이다. 집전체의 결합력을 개선하기 위해서는 그림 6의 모식도에서 나타낸 전극과 집전체 사이에 접착층으로서의 층을 형성시킬 필요가 있다.

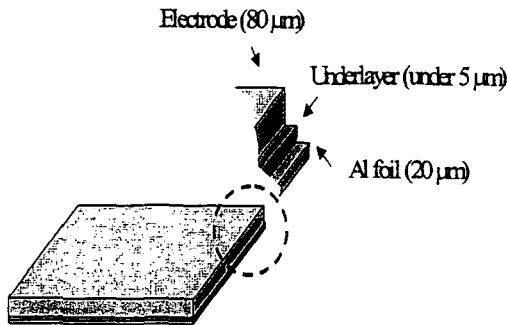


그림 6. 접착층의 모식도

Fig. 6. Schematic diagram of the underlayer.

접착층의 선결조건은 전극과 집전체의 결합력 외에도 전기적 특성이 우수하여야 하고, cell의 에너지

밀도(Wh/kg)를 저해하지 않기 위해서는 층의 두께가 작아야 한다. 본 실험에서는 결합력이 우수한 CMC와 도전성이 우수한 Carbon black을 일정량 혼합한 슬러리를 에칭 AI 집전체 표면에 5μm로 도포하고 건조하여 접착층을 형성시켰다.

그림 7은 CMC : PTFE가 60 : 40 중량비로 구성된 전극과 underlayer를 형성시킨 후 제조한 CMC+PTFE 전극을 사용한 cell들의 방전시 전류밀도에 따른 활성탄소 당 비축전용량의 변화를 나타내었다. 전류밀도의 증가에 따른 두 cell의 기울기는 유사한 값을 나타내고 각 cell의 저항은 7.8과 8.0Ωcm로 유사한 값을 나타내었다.

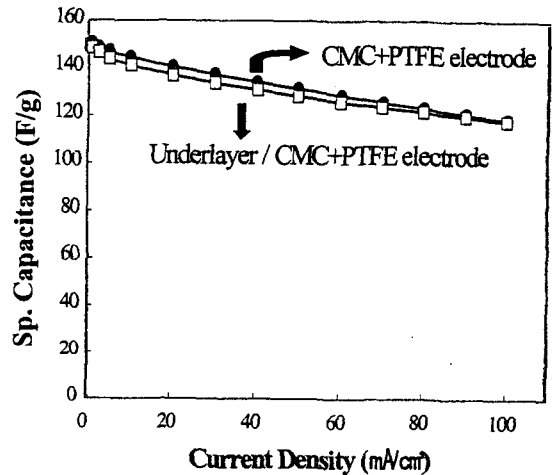


그림 7. CMC+PTFE전극과 접착층 / CMC+PTFE 전극을 사용한 cell들의 전류밀도에 따른 비축전용량의 변화

Fig. 7. Variation of the specific capacitance as a function of current density for unit cells using CMC+PTFE electrode and underlayer / CMC+PTFE electrode.

그림 8은 Underlayer/ CMC+PTFE 전극의 굽힘면을 나타낸 SEM 사진이다. 그림에서 CMC+PTFE 전극의 굽힘면(그림 5, (b))에서 관찰되는 부분적 균열은 관찰되지 않는다. 이는 접착층인 underlayer에 의해 전극의 각 SPB 또는 활성탄소 입자들의 결합력이 개선되어 전극의 균열이 발생하지 않은 것으로 사료된다.

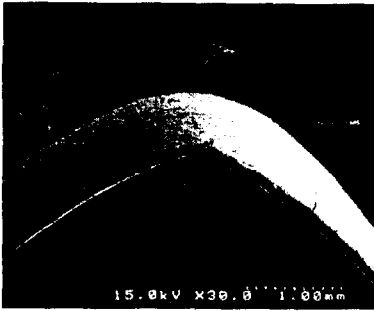


그림 8. 접착층 / CMC+PTFE 전극의 SEM 사진.
Fig. 8. SEMmicrograph of unerlayer / CMC+PTFE electrode.

4. 결 론

본 연구에서는 전기이중층 커패시터용 전극의 기계적, 전기적 특성에 미치는 바인더의 영향을 조사하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1) CMC, PVDF, PVA 및 PVP의 바인더 중, CMC를 사용한 전극 및 cell의 전기적 특성이 가장 우수하나 굽힘면 관찰에서 집전체로부터의 전극의 박리 및 부분적 균열이 발생하는 것으로부터 기계적 특성은 열악한 것을 알 수가 있었다.

2) CMC와 PTFE로 구성된 혼합 바인더를 사용한 전극 및 cell의 전기적 특성은 CMC : PTFE가 60 : 40 중량비에서 가장 우수하였고, 굽힘면 관찰에서 전극의 박리가 발생하지 않는 것으로부터 기계적 특성이 개선된 것을 알 수가 있었다.

3) Underlayer (도전성 접착층) / CMC+PTFE 전극은 CMC+PTFE 전극에 비해 방전 시 출력특성은 유사하나, 굽힘면 관찰에서 전극의 균열이 발생하지 않은 것으로부터 기계적 특성은 개선된 것으로 판단된다.

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, December 12-14, 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. DeGaylor 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, December 12-14, 1994.

[5] 김익준, 이선영, 도철훈, 문성인, "전기이중층 커패시터의 특성에 미치는 혼성 도전재의 영향", 한국전기전자재료학회 Vol. 17, p.107, 2004.

[6] "전기이중층 콘덴서 시장의 철저연구", 야노경제연구소 편찬, 2002년판.

[7] 도철훈, 최상진, 문성인, "유기전해액에서 루테튬산화물 전극의 전기화학적 특성", 한국전기전자재료학회 2002하계학술대회는문집, p.1125, 2002.

[8] 김지훈, 엄승욱, 문성인, 윤문수, 김주용, 육경창, 박정후, "MnO₂ 입자크기에 따른 아연 공기 전지의 특성연구", 한국전기전자재료학회 2002 하계학술대회는문집, p.1129, 2002.