

활성탄소 전극의 제조방식에 따른 EDLC 특성비교

양선혜, 전민재, 김익준, 문성인, 김현수

한국전기연구원, 전지연구그룹

Comparison of Electrochemical Properties of EDLCs using Activated Carbon Electrodes Fabricated with Various Binders

Sun-Hye Yang, Min-Je Jeon, Ick-Jun Kim, Seong-In Moon and Hyun-Soo Kim

Battery Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract : This work describes the effect of binders, such as carboxymethylcellulose (CMC), CMC+Polytetrafluoroethylene (PTFE) and PTFE, on the electrochemical and mechanical properties of activated carbon-electrode for electric double layer capacitor. The cell capacitors using the electrode bound with binary binder composed of CMC and PTFE, especially in composition CMC : PTFE = 60 : 40 wt.%, has exhibited the better rate capability and the lower internal resistance than those of the cell capacitor with CMC.

On the other hand, the sheet type electrode kneaded with PTFE was bonded with conductive adhesive on Al foil. This cell capacitor using the electrode with PTFE exhibited the best mechanical properties and rate capability compared to the CMC and CMC+PTFE one. These behaviors could be explained by the well-developed network structure of PTFE fibrils during the kneading process.

Key Words : EDLC, Electrode, Binder, Capacitance, Resistivity, Rate capability

1. 서 론

일반적으로 전기이중층 커패시터(EDLC)용 전극의 제조방법으로는 용매에 용해가 가능한 바인더를 이용하여 구성 성분들을 슬러리 상태로 집전체(current collector)에 코팅하는 방법과 Polytetrafluoroethylene(이하 PTFE)를 사용하여 니딩(kneading) 공정에 의해 sheet 형태로 제조하는 방법으로 분류할 수 있다. 전자의 경우, 바인더가 활성탄소 또는 도전재 분말들과의 접촉저항으로 작용할 가능성이 높아 단일 바인더 대신 상용화되고 있는 전기이중층 커패시터용 전극의 경우 3~4성분들로 구성된 복합 바인더를 사용하는 것이 일반적이다. 후자의 경우 PTFE가 화학적으로 안정할 뿐 아니라 성유상의 network 구조의 PTFE 내에 활성탄소와 도전재를 감싸는 형태로 전극을 구성하기 때문에 상대적으로 접촉저항은 낮으나 sheet 형태의 전극을 집전체에 결합하기가 곤란한 단점이 있다.

본 연구에서는 전기이중층 커패시터의 용량과 출력 특성을 향상시키기 위한 방법으로 바인더 종류별(Carboxymethylcellulose(이하 CMC), CMC+PTFE, PTFE)에 따른 전극의 제조방법 및 이에 따른 전극의 기계적 특성 및 전기화학적 특성을 조사하였다. 이 때 CMC와 CMC+PTFE의 혼합바인더를 사용한 활성탄소 전극은 슬러리 코팅 방식을 적용하였으며, PTFE를 사용한 활성탄소 전극은 니딩 방식을 적용하여 제조하였다.

2. 실 험

2.1 전극 및 cell capacitor의 제조

전기이중층 전극의 구성 성분 중, 활물질은 MSP20(비표면적: $2000\text{m}^2/\text{g}$, Kansai Coke & Chemicals Co.), 도전재는 carbon black, 바인더로는 CMC, CMC+PTFE 및 PTFE를 각각 사용하였으며 활물질: 도전재: 바인더 = 80 : 10 : 10 wt.%의 중량비로 전극을 구성하였다.

CMC 또는 CMC+PTFE 혼합 바인더를 사용한 전극의 경우, 종류수에 용해시킨 CMC에 PTFE emulsion, 도전재 및 활성탄소를 혼합한 슬러리를 ZrO_2 볼과 함께 200rpm의 속도로 균일하게 교반한 후 애칭 알루미늄 집전체에 슬러리 코팅하여 전극을 제조하였다.

한편 PTFE를 사용한 전극의 경우, 전극의 구성 성분들이 포함된 슬러리는 적당량의 I.P.A.(Iso Propyl Alcohol)와 함께 상온에서 roll press로 압연 후 반으로 접어서 압연하는 방식을 반복한 후 $200\mu\text{m}$ 두께를 가지는 sheet를 제조하고 carbon black과 CMC로 구성된 도전성 접착제를 사용하여 애칭 Al foil에 접착시켰다.

각각의 전극은 3×4 (가로 \times 세로, $\text{cm} \times \text{cm}$)로 재단하였고, cell capacitor의 조립은 dew point가 -60°C 이하인 dry room에서 행하였으며, celgard 3501의 separator를 알루미늄 단자가 용접된 전극을 사이에 삽입한 후 5mm Φ의 유리봉의 표면에 감고, 1.2M의 TEABF₄(tetra-ethyl-ammonium-tetra-fluoro-borate)/acetonitrile의 전해액이 함유된 10mm Φ의 test 유리 tube 내에 징어 넣은 후 고무 cap으로 sealing하여 완성하였다.

2.2 전극 및 cell capacitor의 전기화학적 특성 분석

Sheet 전극의 기계적 강도는 인장시험을 통해 측정하였으며 전극의 저항 (R)은 DC 4단자법을 사용하여 측정하였으며 전극의 전기비저항은 식 (1)에 의해 계산하였다.

여기서 S는 전극의 단면적, t는 전극의 두께를 나타낸다. 전극의 표면은 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, S-2700, Hitachi Co.)을 사용하여 관찰하였다.

Cell capacitor의 충·방전 실험을 하기 위하여 충방전 시험기 (MACCOR, 모델명 MC-4)에서 정전류법으로 충·방전하였다. 구동전압은 0~2.7V, 전류밀도는 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ~ $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 범위 내에서 측정하였다. Cell capacitor의 축전 용량은 시간-전압곡선에서 식 (2)에 의해 계산하였다. Cell capacitor의 내부저항 (Equivalent Series Resistance, 이하 ESR)은 방전곡선에서의 IR drop 으로부터 구하였다.

3. 결과 및 고찰

CMC를 사용한 전극은 기계적 강도가 약하므로 권취 또는 적층을 요구하는 커패시터 완제품의 제조공정에는 적합지 않다. CMC를 사용한 전극의 기계적 강도를 증가 시킬 목적으로 PTFE를 첨가한 CMC+PTFE 혼합 바인더의 영향을 조사하기 위하여 CMC : PTFE의 조성비를 달리하여 제조한 전극을 사용한 cell의 전류밀도에 따른 축전 비용량의 변화를 조사하여 CMC : PTFE 조성비가 60 : 40의 중량 조성비가 최적임을 알 수가 있었다.

그림 1은 PTFE를 사용하여 니팅 공정에 의해 제조한 sheet 전극을 사용한 cell capacitor의 전류밀도에 따른 축전 비용량의 변화를 나타낸다. 그림에는 비교를 위해 각각 최적의 출력특성을 나타내는 CMC와 CMC+PTFE (CMC : PTFE = 60 : 40 wt.%)의 결과를 같이 나타내었다. 그림에서 CMC와 CMC+PTFE에 비해 PTFE의 경우가 보다 우수한 출력특성을 나타내는 것을 알 수가 있다.

이상의 결과로부터 CMC, CMC+PTFE 및 PTFE의 순으로 제조한 전극의 전기화학적 특성과 기계적 특성이 항상되는 것은 cell capacitor의 낮은 내부저항 (ESR)과 PTFE의 network 구조의 양호한 기계적 특성에 의한 것으로 슬러리 혼합 또는 니팅 공정에서의 PTFE의 발달된 성유상의 network 구조로 인한 결과라 사료된다. 일반적으로 전기이중층 커패시터의 내부저항 (ESR)은 전극저항 ($R_{electrode}$), 벌크 전해질 저항 (R_{bulk})과 활성탄소의 pore 내부에서 전해질의 분리이온에 의한 출입저항 (R_{pore})으로 구성된다. 본 연구에서 제조한 cell capacitor는 동일한 전해질을 사용에 의해 전해질 저항 (R_{bulk})은 동일한 값을 나타내는 것으로 가정할 경우, PTFE의 사용에 따른 내부 저항 (ESR)의 감소는 발달된 network 구조로 인한 활성탄소 또는 도전재 분말들 간의 낮은 접촉저항으로 인한

낮은 전극저항 ($R_{electrode}$)과 섬유상의 PTFE에 의해 활성탄 소에 존재하는 기공에 대한 피복율의 감소로 인한 이온들의 기공에의 출입저항 (R_{pore})의 감소에 의한 것으로 사료된다.

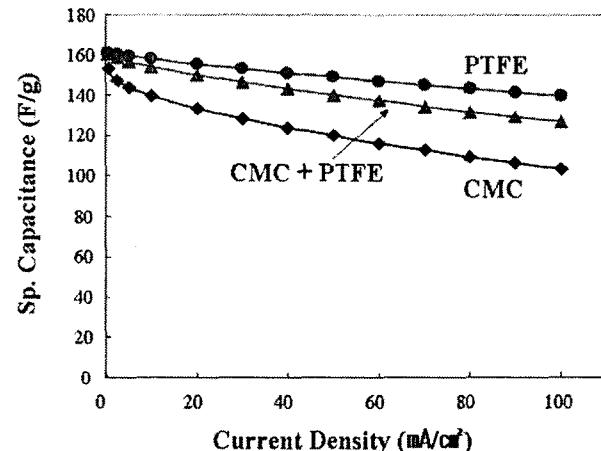


그림 1. CMC, CMC+PTFE (CMC : PTFE = 60 : 40 wt.%) 및 PTFE를 사용하여 제조한 전극의 전류밀도에 따른 축전 비용량의 변화.

4. 결론

- [1] CMC, PVDF, PVA 및 PVP의 바인더 중, CMC를 사용한 전극을 이용하여 제조한 cell capacitor가 가장 우수한 출력 특성을 나타내었으나, 굽힘 test에서 전극의 균열 및 집전체로부터의 박리현상이 발생하였다.
 - [2] CMC에 PTFE를 첨가한 혼성 바인더를 사용할 경우, CMC : PTFE의 조성비 (wt.%)가 60 : 40에서 CMC에 비해 향상된 출력 특성을 나타내었고, 전극의 굽힘 test에서는 집전체로부터의 박리현상은 발생하지 않았다.
 - [3] PTFE를 사용하고 니딩 공정에 의해 제조한 전극은 슬러리 공정에 의해 제조한 CMC 및 CMC+PTFE 전극에 비해 출력 특성과 기계적 특성이 우수하였고, 이는 니딩 공정에서 발달한 성유상의 PTFE network 구조에 의한 것으로 사료된다.

참고 문헌

- [1] 김익준, 이선영, 도칠훈, 문성인, “전기이중층 커패시터의 특성에 미치는 훈성 도전재의 영향”, 한국전기전자재료학회 Vol.17, p.107, 2004.
 - [2] 김익준, 이선영, 문성인, “EDLC용 CMC+PTFE 훈합 바인더 전극의 전기적, 기계적 특성”, 한국전기전자재료학회 Vol.17, p.1079, 2004.[1] 한전자, “복합 스트레스에 의한 열화진단”, 전기전자재료학회논문지, 15권, 1호, p. 10, 2001.