

## EDLC용 Carbon-PTFE 전극의 전기화학적 특성에 미치는 변수 연구

김익준, 양선혜, 전민재, 문성인, 김현수

한국전기연구원, 전지연구그룹

### Study of Parameters on the Electrochemical Properties of Carbon-PTFE Electrode for Electric Double Layer Capacitor

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

Battery Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute

**Abstract :** This work describes the effect of the number of roll pressing and the composition of carbon black on the electric and mechanical properties of carbon-PTFE electrode, in which composition is MSP20 : carbon black : PTFE = 95-X : X : 5 wt.%. It was found that the best electric and mechanical properties were obtained for sheet electrode roll pressed about 15 times and for sheet electrode, in which composition is MSP20 : carbon black : PTFE = 80 : 15 : 5 wt.%. These behaviors could be explained by the network structure of PTFE fibrils and conducting paths linked with carbon blacks, respectively. On the other hand, cell capacitor using the sheet electrode with 15 wt.% of carbon black attached on aluminum current collector with the electric conductive adhesive, in composition is carbon black : CMC = 70 : 30 wt.%, has exhibited the best rate capability between 0.5 mA/cm<sup>2</sup>~100 mA/cm<sup>2</sup> current density and the lowest ESR.

**Key Words :** EDLC, Activated carbon, PTFE, Capacitance, Resistivity, Rate capability

#### 1. 서론

최근의 전기이중층 커패시터에 관한 연구는 이러한 수요를 충족시키기 위해 높은 용량과 출력특성을 동시에 개선시키기 위한 연구에 중점을 두고 있다. 전기이중층 커패시터는 활성탄소, 바인더 및 도전재로 구성된 전극과 전해액 및 조립기술에 따라 특성이 좌우되고, 특히 전극의 제조방법과 성분들에 많은 영향을 받는다. 전기이중층 커패시터의 용량을 증가시키기 위해서는 비표면적이 큰 활성탄소를 사용하여야 하나 비표면적이 2000 m<sup>2</sup>/g 이상인 활성탄소는 micro pore (~1 nm 이하)가 차지하는 비율이 많으므로, 이온들의 pore 저항이 크고 전기이중층 커패시터의 출력특성을 저하시키는 결과를 가져온다.

전기이중층 커패시터의 용량 증대와 출력특성을 개선시키기 위해서는 meso pore의 비율이 높은 활성탄소의 선정과 함께 활성탄소의 전극 내 충전 밀도를 높이고 전극의 전기전도도를 높이는 것이 중요하다. 전극의 전기적 특성은 선정된 활성탄소 외에 도전재의 함량과 함께 바인더에 따른 제조방법에 영향을 받는다. 바인더의 요구특성은 우수한 전기화학적 특성, 우수한 결착력 및 기계적 강도를 유지하는 것에 있다.

본 연구에서는 전기이중층 커패시터의 용량과 출력 특성을 향상시키기 위한 방법으로 sheet 형태의 carbon-PTFE 전극을 제조하였고, 이때 제조공정과 구성 성분비에 따른 기계적, 전기적 특성을 조사하였다. 또한 carbon-PTFE 전극과 집전체와의 접촉저항을 최소화하기 위한 도전성 접착제의 개발과 함께 영향을 조사하였으며

separator와 전해액과 함께 조립한 cell capacitor의 전기화학적 특성을 조사하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 전극 및 cell capacitor의 제조

전기이중층 전극의 구성 성분 중, 활물질은 MSP20 (비표면적 : 2000 m<sup>2</sup>/g, Kansai Coke & Chemicals Co.), 도전재는 carbon black, 바인더로는 Polytetrafluoroethylene emulsion (이하 PTFE)를 사용하였으며 활물질 : 도전재 : 바인더 =95-X : X : 5 wt.%의 중량비로 전극을 구성하였다. 전극의 구성 성분들의 슬러리는 적당량의 I.P.A. (Iso Propyl Alcohol)와 함께 상온에서 roll press로 압연 후 반으로 접어서 압연하는 방식을 반복한 후 200 μm 두께를 가지는 sheet을 제조하였다. 한편 전극을 에칭 Al foil에 접착시키기 위해 carbon black과 carboxymethylcellulose (이하 CMC)로 구성된 도전성 접착제를 개발하였다. 액상의 도전성 접착제를 에칭 Al foil의 표면에 5 μm 이하로 도포한 후 sheet 전극을 부착하고 120℃에서 roll press로 압착하였다. 접착한 전극은 3×4 (가로×세로, cm×cm)로 재단하였다. Cell capacitor의 조립은 dew point가 -60℃ 이하인 dry room에서 행하였으며, celgard 3501의 separator를 알루미늄 단자가 용접된 전극들 사이에 삽입한 후 5 mmφ의 유리병의 표면에 감고, 1.2 M의 TEABF<sub>4</sub> (tetra-ethyl-ammonium-tetra-fluoro-borate)/acetonitrile의 전해액이 함유된 10mmφ의 test 유리 tube내에 집어넣은 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.

$$\rho = R \times S / t \dots\dots\dots(1)$$

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 충·방전 시험기 (MACCOR, 모델명 MC-4)에서 정전류 방법으로 충·방전하였다. 구동전압은 0~2.7V, 전류밀도는 2.5mA/cm<sup>2</sup>~100mA/cm<sup>2</sup>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.

$$C = dt \cdot i / dV \dots\dots\dots(2)$$

### 3. 결과 및 고찰

MSP20 : carbon black : PTFE의 중량비가 80 : 15 : 5wt.%의 sheet 전극의 roll pressing 회수에 따른 전기비저항 및 인장강도의 변화를 측정한 결과, 압연회수가 15회까지는 전기비저항은 감소하고, 그 이상의 압연에서는 포화하는 경향을 나타내었다. 인장강도는 압연회수가 15회까지는 증가한 후 이상의 압연회수에서는 약간 감소하였다. Carbon black의 중량비에 따른 sheet 전극의 전기비저항 변화의 결과에서는 carbon black의 중량비가 증가할수록 전기비저항은 감소하고, 약 15 wt.%에서 전기비저항은 약 20 Ωcm로 가장 낮은 값을 나타낸 후 이후의 중량비에서는 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

그림 1은 MSP20 : carbon black : PTFE의 중량비가 95-X : X : 5wt.%로 구성되고 압연을 15회 행해서 얻어진 100μm 두께의 sheet 전극을 carbon black : CMC 중량비가 70 : 30wt.%로 구성된 도전성 접착제를 통해 에칭 Al foil에 접착한 전극을 사용하여 제조한 cell capacitor의 전류밀도에 따른 비축전용량의 변화를 나타낸다. 그림 1 (a)는 5mA/cm<sup>2</sup>에서, 그림 1 (b)는 100mA/cm<sup>2</sup>에서 각각 측정한 결과를 나타낸다. 5mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 방전을 할 경우 carbon black 중량비에 관계없이 활성탄소의 중량 당 방전 비용량은 160 F/g으로 유사한 값을 나타낸다. 그러나 100 mA/cm<sup>2</sup>의 고출력밀도에서의 방전 비용량은 도전재의 함량에 따라 많은 차이를 나타내는 것을 알 수가 있고, 이들 차이는 방전 초기의 IR drop에 의한 내부저항 (ESR)에 비례하는 것을 알 수 있다. 15 wt.%의 도전재 함량에서 130 mΩ으로 가장 낮고 5와 20 wt.%의 도전재 함량에서 각각 330 mΩ와 240 mΩ을 나타내었다. 이들 내부저항의 변화는 AC impedance의 결과와 동일한 결과를 나타내었다.

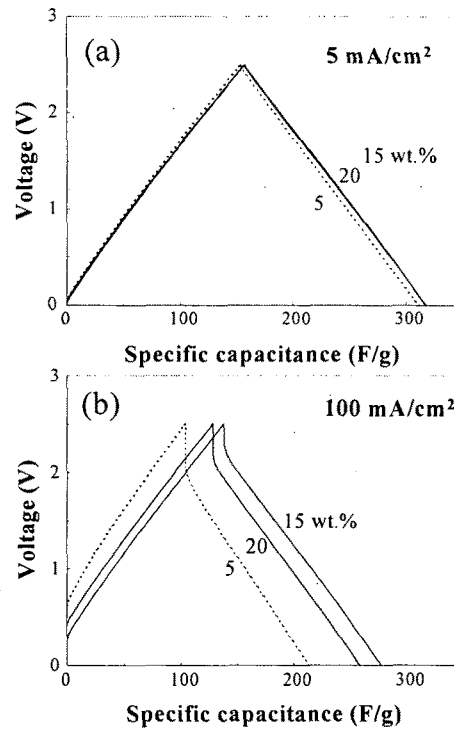


그림 1. 5,15,20wt.%의 중량비로 첨가된 전극을 사용한 cell capacitor에서 5mA/cm<sup>2</sup> (a)와 100mA/cm<sup>2</sup>(b)의 전류밀도에서의 충·방전 전압거동

### 4. 결론

- 1) 200 μm의 sheet을 80℃의 hot roll press의 roll 간격을 10 μm 간격씩 줄여서 압연할 경우, 15회의 압연에서 얻어진 100 μm 두께의 전극이 가장 낮은 전기비저항과 높은 인장강도를 나타내었다.
- 2) MSP20 : carbon black : PTFE = 80 : 15 : 5 wt.%로 구성된 전극의 전기비저항은 20 Ωcm로 가장 낮은 값을 나타내었다.
- 3) Sheet 전극을 Al foil에 부착시킬 목적으로 carbon black과 CMC으로 구성된 도전성 접착제를 개발하였고 중량비 의존성을 조사한 결과, carbon black : CMC = 70 : 30 wt.%에서 0.1 Ωcm의 가장 낮은 전기비저항을 나타내었다.
- 4) Carbon black의 중량비를 달리하여 제조한 전극을 사용하여 조립한 cell capacitor의 율특성을 조사한 결과, carbon black의 중량비가 15 %인 전극을 사용한 cell capacitor의 출력특성이 가장 우수하였고, 이는 전극의 저항 (R<sub>electrode</sub>)에 기인한 낮은 내부저항 (ESR)에 의한 것으로 고찰할 수 있었다.

### 참고 문헌

- [1] 김익준, 이선영, 문성인, "EDLC용 CMC+PTFE 혼합 바인더 전극의 전기적, 기계적 특성", 한국전기전자 재료학회 Vo.17, p.1079.