

카본 에어로겔을 이용한 초고용량 커패시터의 전기적 특성

한정우^{1,a}, 이경민¹, 이두희¹, 이상원¹, 윤종락¹

¹ 삼화콘덴서공업(주) 부설연구소

Electric Properties of Carbon Aerogel for Super Capacitors

Jeong Woo Han^{1,a}, Kyeong Min Lee¹, Du Hee Lee¹, Sang Won Lee¹, and Jung Rag Yoon¹

¹ R&D Center, Samwha Capacitor Co., Ltd., Yongin 449-884, Korea

(Received June 18, 2010; Revised July 14 2010; Accepted July 23 2010)

Abstract: Carbon aerogels are promising materials as electrodes for electrical double layer capacitors (EDLCs). An optimum process is presented for synthesis of nanoporous carbon aerogels via pyrolyzing resorcinol - formaldehyde (RF) organic aerogels, which could be cost-effectively manufactured from RF wet gels. The major reactions between resorcinol and formaldehyde include an addition reaction to form hydroxymethyl derivatives ($-\text{CH}_2\text{OH}$), and then a condensation reaction of the hydroxymethyl derivatives ($-\text{CH}_2-$) and methylene ether ($-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$) bridged compounds. The textural properties of carbon aerogels obtained were characterized by nitrogen adsorption/desorption analysis and SEM and TEM. The application of the resultant carbon for electrodes of electric double layers capacitor (EDLC) in organic TEABF₄/ACN electrolyte indicated that the ESR, as low as 55 m Ω , was smaller than for commercially activated carbons. And EDLC with carbon Aerogel electrodes has an excellent stable more than for commercially activated carbons.

Keywords: Resorcinol, Formaldehyde, Carbon aerogel, EDLC, ESR

1. 서론

초고용량 커패시터라 불리는 전기화학 커패시터는 전해액 내부에 해리되어 있는 이온이 전극 표면에 흡·탈착 되어 에너지를 저장하는 전기이중층 커패시터 (electrochemical double layer capacitors, EDLC) 와 전극 표면에서 빠른 산화·환원에 의해 에너지를 저장하는 의사 커패시터 (pseudo-capacitors) 로 나뉜다. 이 중, 전기이중층 커패시터는 매우 높은 파워 밀도를 갖는 장치로 에너지 저장 매체 중 현재 매우 활발하게 연구되고 있는 분야이다. 전기이중층 커패시터는 배터리와 비교해 매우 낮은 에너지 밀도를 갖지만, 수 초 또는 수십 초 동안에 매우 높은 출력의 에

너지를 방출할 수 있어 특히 전기 자동차 같은 장치에 보조 전원으로 많이 응용되고 있다. 이렇게 수 초 동안 높은 파워를 낼 수 있는 이유는 전극 내부에 전하 축적 원리가 activated carbon 표면과 전해질 계면에서 발생하는 이온의 물리적인 흡·탈착에 기인하기 때문이다.

이러한 장점은 전기 자동차 뿐만 아니라 산업용 에너지의 보조전원으로서의 사용에 매우 유리하고 최근에는 스마트 그리드용 에너지 저장 장치 보조전원으로 사용될 것으로 기대된다. 그러나 activated carbon 은 큰 비표면적에 비해 전기 전도도가 낮은 단점이 있기 때문에 순간 고출력 방전을 요하는 전기 이중층 커패시터의 ESR (등가 직렬 저항) 특성에는 한계가 있다. ESR은 커패시터의 구조적으로 낮추거나 전극 재료에 의해 개선 할 수 있다. Carbon aerogel은

a. Corresponding author; jwhan@samwha.com

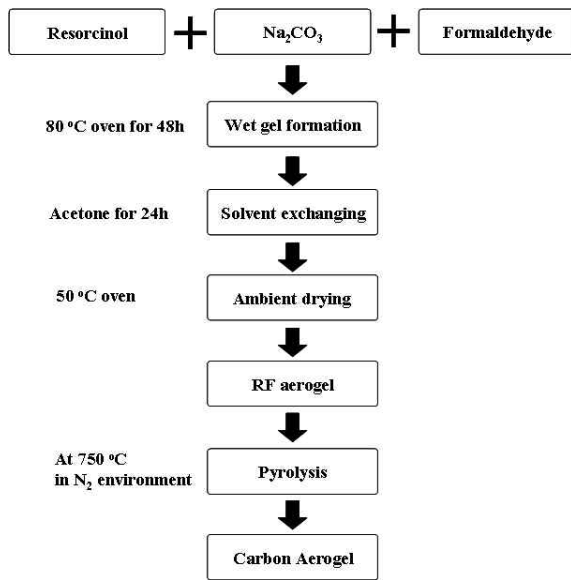


Fig. 1. Flow chart for the experimental procedure.

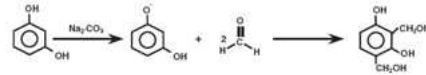
3D-network 구조에 의해 전기 전도도가 높고, 안정적인 기공 구조와 높은 비표면적을 갖기 때문에 전기 이중층 커패시터의 후보 재료로 많은 관심을 받고 있는 소재이다 [1-5]. 본 연구에서는 전기 전도도가 좋은 소재를 사용하여 Low ESR EDLC 제조 기술을 확보하고자 한다. 3D-network 구조를 갖는 carbon aerogel을 사용하여 전기 이중층 커패시터를 제작하여, low ESR EDLC 제조 기술을 확보하고자 한다. Carbon aerogel의 기공 특성은 제조 공정에 의해 많은 영향을 받는다. Carbon aerogel은 일반적으로 제조 공정이 기공 구조를 결정할 수 있기 때문에 건조 gelation 공정에 의해 기공 구조가 결정된다. 본 연구에서는 wet gel process를 이용하여 제작한 carbon aerogel의 분말 특성을 분석하고, EDLC를 제작하여 activated carbon을 사용한 EDLC와 특성을 비교하고 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 Carbon aerogel 제작

본 연구에서는 formaldehyde를 개시제로 사용하고, resorcinol을 carbon 전구체로 사용하여 부가반응, 축합 반응을 통하여 carbon aerogel을 제조하였다. Formaldehyde와 resorcinol의 비율은 1:2로 한다. 반응

1. Addition Reaction



2. Condensation Reaction

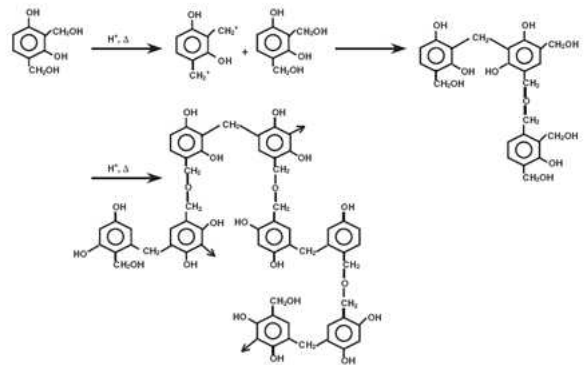


Fig. 2. Molecular presentation of the polymerization mechanism of resorcinol with formaldehyde [6].

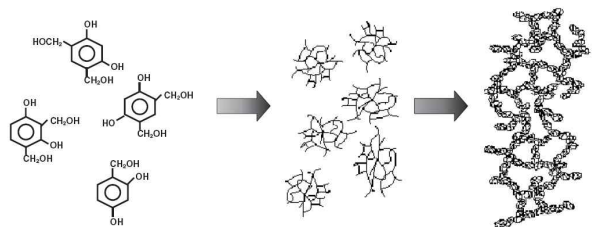


Fig. 3. Cluster growth of resorcinol-formaldehyde monomers [7].

속매로 NaCO_3 를 사용하고, resorcinol과 축매의 비율은 1:500으로 한다.

그림 1에는 일정량의 증류수에 resorcinol을 용해시키고 NaCO_3 와 formaldehyde를 넣어 주어 3시간 homomixer를 사용하여 혼합하여 sol 상태를 만든다. 그림 2에 나타난 것과 같이 resorcinol과 formaldehyde 사이에는 hydroxymethyl derivatives (- CH_2OH)를 형성하는 부가 반응과, methylene (- CH_2 -)와 methylene ether (- CH_2OCH_2 -) 화합물을 형성하는 hydroxymethyl derivative들의 축합 반응이 일어난다 [6]. 그리고, 형성된 입자들이 뽀뽀이 응집이 되고, sol 안에 사슬형태로 가득차게 된다 (그림 3) [7]. 이를 공기와 접촉을 최소화하여 48시간 동안 80°C 오븐에서 gelation

한다. 이렇게 제조된 Wet gel을 50°C 아세톤에 담아 wet gel이 함유하고 있는 물을 아세톤과 교환 후 상온에서 24시간, 50°C 오븐에서 24시간 건조시켜 아세톤을 완전히 제거해 준다. 이렇게 제조된 에어로겔의 부피는 wet gel 상태에서의 부피보다 4% 미만으로 축소된다. 건조된 aerogel을 750°C 질소 분위기에서 5시간 소성하여 carbon aerogel을 제작한다.

2.2 EDLC 제작

그림 4는 EDLC 제작 공정을 나타낸 그림이다. 먼저 제조된 carbon aerogel 혹은 activated carbon과 도전재를 planetary mixer를 이용하여 혼합한다. 이때 도전재는 Timcal사의 Super P를 사용하였다. 바인더로서 polytetrafluoroethylene (PTFE), styrene butadiene rubber (SBR), carbo-xymethylcellulose (CMC)를 적절한 비율로 혼합하여 사용하였고, carbon aerogel or activated carbon:도전재:바인더=75:15:10 wt%의 중량비로 구성하였다. 전극의 구성 성분들을 초순수와 함께 2000 rpm으로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리는 comma coater를 이용하여 알루미늄에 청박 위에 260 μm 두께를 가지도록 양면 코팅하였다. 이 때 coating 속도는 1 m/min으로 하였고, 120°C에서 건조하였다. 코팅된 전극을 roll press를 이용하여 220 μm로 압착한 후 양극과 음극을 각각 재단한 후, 양극과 음극을 분리막과 함께 권취하여 EDLC 소자를 제작하였다. 이때 분리막은 TF4035 (Japan, NKK)를 사용하였다. 제작된 소자는 진공 오븐에서 120°C에서 48시간 동안 충분히 건조시켜 수분을 제거하고, 1 M의 TEABF₄ (tetra-ethyl-ammonium-tetra-fluoro-borate)가 해리되어 있는 acetonitrile (Korea, SK Chem.) 전해액을 함침하고 조립하였다. 이 전해액은 구동 전압이 2.7 V인 것으로 보고 되어지고 있다. 건조 이후 모든 공정은 dew point가 -60°C 이하인 dry room에서 진행하였다.

2.3 특성 평가

제작된 carbon aerogel은 brunauer-emmett-teller (BET)를 사용하여 기공 크기와 기공 볼륨을 측정하였다. 기공 크기와 분포는 BJH법에 의해 계산하였다. 분말 내부의 구조와 형상 관찰은 FE-SEM과 TEM을 이용하여 관찰하였다.

제작된 전극의 물리적, 전기적 특성을 분석하기 위해, FESEM을 이용하여 전극의 미세 구조를 관찰하였고, 충방전 시험기를 이용하여 전기적 특성을 평가

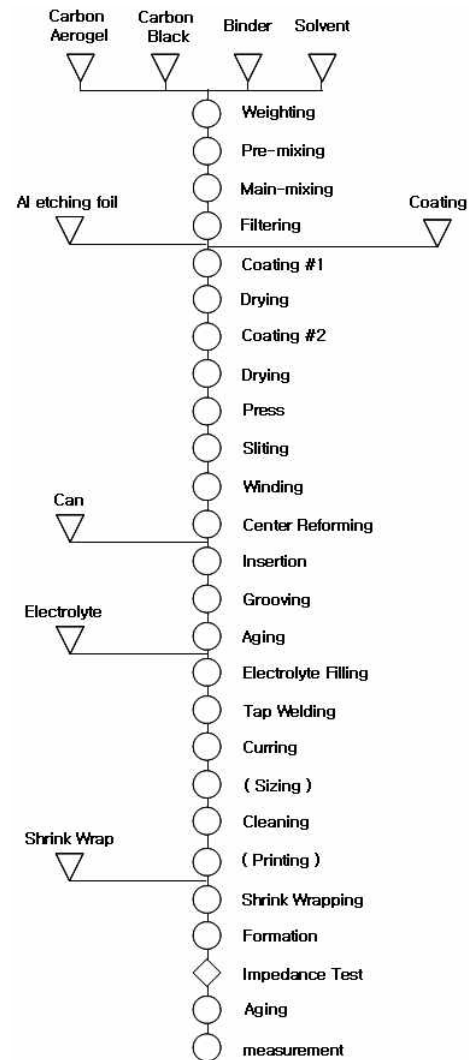


Fig. 4. Flow chart for process map of EDLC.

했다. 이온의 이동의 활성화를 위해 2.7 V까지 충전된 상태에서 6시간 동안 aging을 진행하였다. Aging한 셀은 10 C로 충전 한 후 30분 동안 유지 시킨 후 10 C로 방전하면서, 방전 초기의 equivalent series resistance (ESR)을 측정하고 방전 간과 전압 변화, 방전 전류로 다음 식을 이용하여 capacitance를 측정하였다.

$$C = \frac{I \Delta t}{\Delta V} \quad (1)$$

방전 속도에 따른 특성 평가는 각각 0.1, 0.3, 0.5, 1 A로 충방전하여 capacitance와 ESR을 비교 하였다.

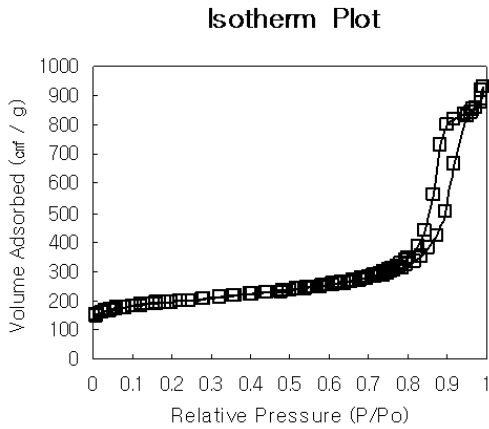


Fig. 5. The nitrogen adsorption-desorption isotherm of carbon aerogel.

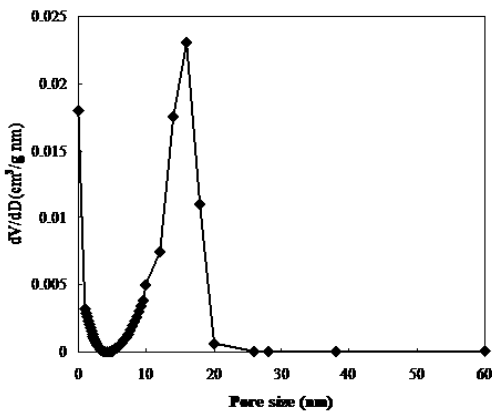


Fig. 6. Pore size distributions of carbon aerogels.

또, 10 C로 충방전하여 10,000 cycle 동안의 특성 변화를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Carbon aerogel

그림 5는 carbon aerogel의 질소 흡탈착 등온선을 나타낸다. 질소 분압이 큰 영역에서 흡탈착이 많이 이루어 진는 것으로 보아 meso-pore나 micro-pore보다 macro-pore가 차지하는 비중이 큰 것을 알 수 있다. 그림 6은 이러한 기공의 크기 분포를 나타내고 있는데 5 nm 이하의 meso-pore보다 10~20 nm의 macro-pore가 더 많이 존재함을 확인 할 수 있었다.

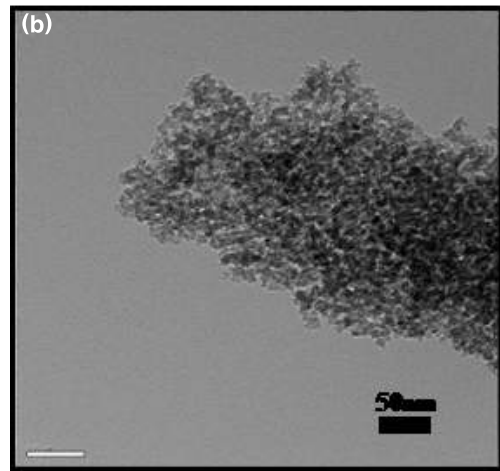
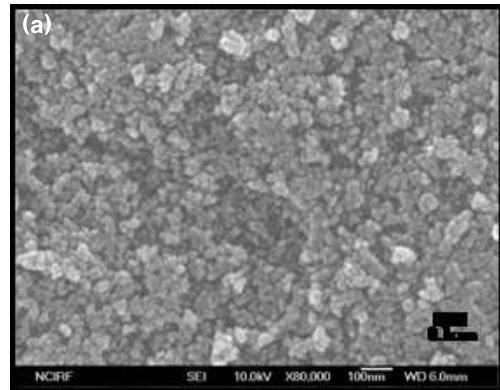


Fig. 7. SEM images of carbon aerogel (a) FE-SEM (b) TEM.

그림 7은 제작된 carbon aerogel의 FE-SEM 결과와 TEM 결과를 보여주고 있다. 약 5 nm 크기의 카본입자들이 뽀뽀이 응집되어 있는 것을 확인할 수 있고, 카본 입자들 사이사이에 기공을 형성함을 확인하였다.

3.2 Carbon aerogel EDLC

본 연구에서는 EDLC의 ESR을 낮추기 위해 전기 전도도가 우수한 carbon aerogel을 활물질로 사용하여 EDLC를 제작하고 평가하여, EDLC의 저항과 고출력 특성을 개선하려 하였다.

제작된 carbon aerogel을 activated carbon EDLC의 제조 공정에 도입하여 셀을 제작하고 이를 분석하였다.

그림 8은 carbon aerogel EDLC의 전극의 FE-SEM

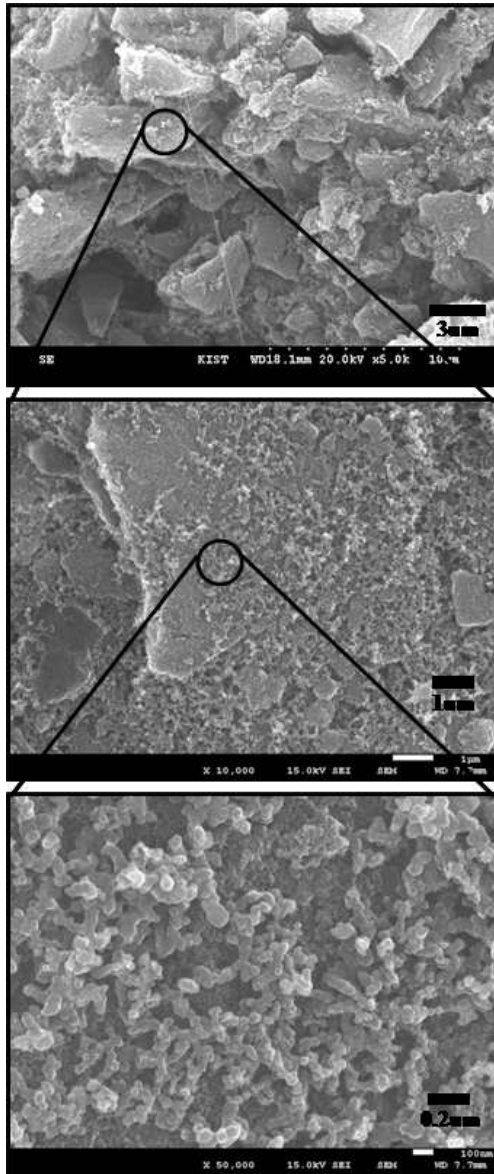


Fig. 8. SEM images of carbon aerogel electrode.

이미지이다. Carbon aerogel 입자 표면을 도전체인 super P가 둘러싸고 있고, 바인더가 carbon aerogel 입자를 지지하면서 전극을 형성하고 있다는 것을 확인 할 수 있었다.

그림 9는 carbon aerogel EDLC의 충방전 곡선을 나타낸 것이다. 방전 초기에 발생하는 IR drop이 거의 없는 것을 확인하였는데, 전기는 저항이 낮은 곳으로 흐른다는 이론에 근거하여 셀 내부에서 저항이 전기 전도도가 높은 도전제와 carbon aerogel을 통해서 흐르고 있기 때문이다. 또한 충방전 곡선을 이용

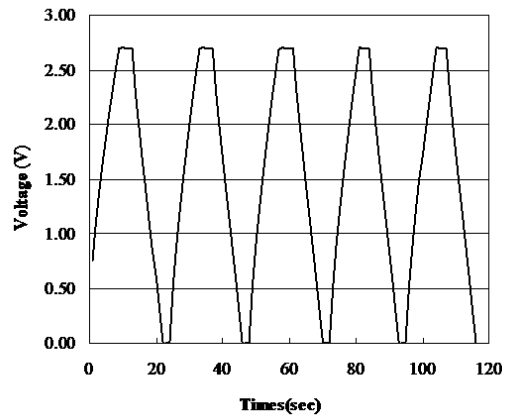


Fig. 9. Charge/discharge curve of carbon aerogel EDLC.

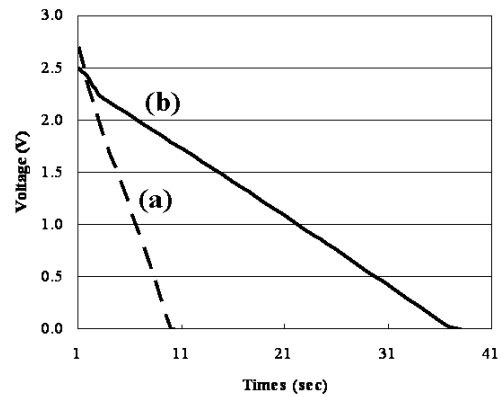


Fig. 10. Discharge curve of (a) Carbon aerogel EDLC and (b) Activated carbon EDLC.

하여 식 (1)에 대입하여 specific capacitance를 계산 할 수 있는데, 약 2.2 F/g으로 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 carbon aerogel에 존재하는 기공에 이온의 흡탈착이 이루어지고, 이로 인해 에너지를 저장하는 것으로 판단된다.

그림 10에서는 방전 곡선을 activated carbon EDLC와 비교하였다. Activated carbon의 비표면적이 매우 크기 때문에 방전 시간이 오래 걸리는 반면 방전 시작 시 생기는 IR drop은 carbon aerogel EDLC에 비해 매우 크다. 이는 ESR과 연관된 것으로 carbon aerogel의 구조적인 특성 때문에 전자의 흐름이 activated carbon 보다 원활하기 때문이다. ESR을 측정하여 activated carbon EDLC와 비교하였을 때, 같은 크기의 셀과 전극 면적에서 carbon aerogel EDLC의 ESR이 약 60% 낮은 것을 확인 할 수 있었다.

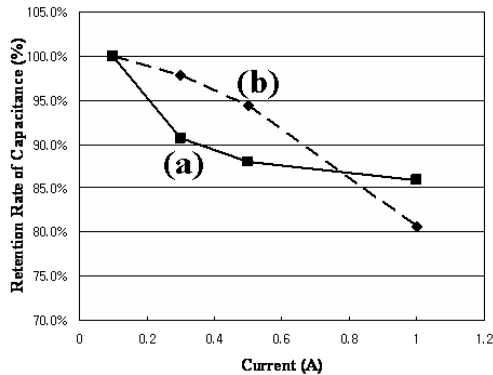


Fig. 11. Variation of capacitance of (a) carbon aerogel EDLC and (b) activated carbon EDLC with current densit.

ESR이 작을수록 고출력 방전이 된다는 것을 확인하기 위해 전류를 다르게 하여 전기적 특성을 평가하였다. 그림 11에는 carbon aerogel EDLC와 activated carbon EDLC의 방전 전류 특성을 비교하였다. 0.1~1 A로 충방전 하는 동안은 capacitance의 변화율과 ESR 변화율을 가지고 분석하였다. 0.1~0.5 A의 낮은 전류로 충방전 할 경우에는 activated carbon EDLC의 특성 변화가 적었지만, 1 A 이상의 높은 전류로 충방전 할 경우는 carbon aerogel EDLC의 특성변화가 작은 것으로 나타났다. ESR과 관련하여 높은 전류를 흘려주더라도 carbon aerogel EDLC는 저항이 낮기 때문에 IR 강하가 적고 많은 전자가 전극까지 영향을 주어 전극 표면에 축적된 이온들이 전해액으로 탈리되어 나타난 결과로 판단된다.

그림 12는 carbon aerogel EDLC의 수명 특성을 나타내었다. 보통 activated carbon EDLC도 평가 초기에 capacitance와 ESR의 변화가 크고, cycle이 지날수록 안정이 되는 형태를 나타내는데, carbon aerogel EDLC도 초기 2,000 cycle에서는 특성 변화가 크게 보이지만 cycle 횟수가 증가할수록 전기적 특성이 안정함을 볼 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 resocinol과 formaldehyde을 이용하여 부가반응과 축합반응으로 aerogel을 합성하고, 열처리에 의해 carbon aerogel을 제작하였다. 제작된 carbon aerogel로 EDLC를 제작하여 특성을 상용화되어

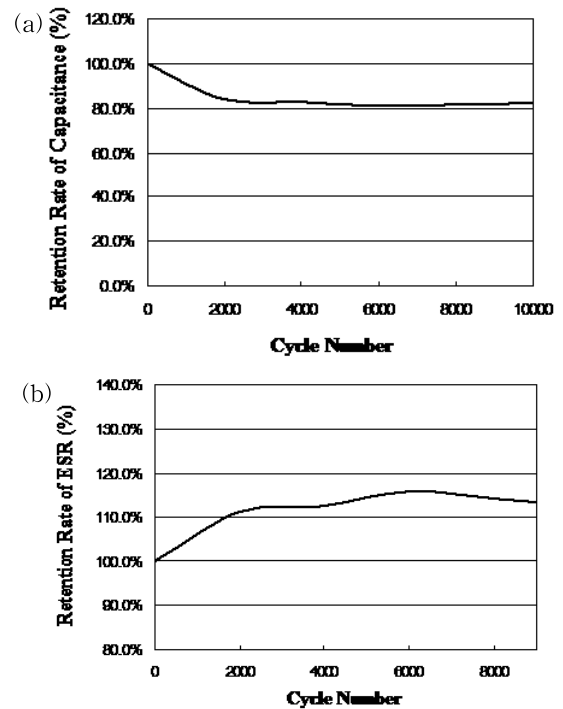


Fig. 12. Cycle properties of carbon aerogel EDLC.

있는 activated carbon EDLC와 특성을 비교하였다. 제작된 carbon aerogel은 3D-network 구조를 가지고 있었으며 우수한 전기전도도 특성을 나타내었다. 또한 입자 사이사이에 기공이 형성되어 이온을 축적할 수 있기 때문에 기존 activated carbon EDLC보다 우수한 ESR 특성을 얻음과 동시에 상용화 가능한 용량을 구현할 수 있다. Carbon aerogel EDLC는 ESR 특성이 우수하여 고출력 방전 싸이클 특성이 우수한 결과를 나타내었다.

REFERENCES

- [1] R. W. Pekala, *J. Mater. Sci.* **24**, 3221 (1989).
- [2] R. W. Pekala, J. C. Farmer, and C. T. Alviso, *J. Non-Cryst. Solids* **225**, 74 (1998).
- [3] H. Probstle, M. Wiener, and J. Fricke, *J. Porous Mater.* **10**, 213 (2003).
- [4] W. C. Li, H. Probstle, and J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids*, **325**, 1 (2003).
- [5] H. Probstle, C. Schmitt, and J. Fricke, *J. Power Sources*, **105**, 189 (2002).
- [6] Y. Kibi, T. Saito, and M. Kurata, *J. Power Sources*

- 60, 219 (1996).
- [7] C. Lin and K. A. Ritter, *Carbon* **35**, 1271 (1997).
- [8] R. C. Cook, S. A. Letter, C. E. Overturf, S. M. Lambert, G. Wilemski, and D. Schroen-Carey, Final Report UCRL-LR-105821-97-1 (1997).
- [9] T. Horikawa, J. Hayashi, and K. Muroyama, *Carbon* **42**, 1625 (2004).
- [10] S. W. Hwang, and S. H. Hyun, *J. Non-Cryst. Solids* **347**, 238 (2004).
- [11] H. Shi, *Electrochim. Acta* **41**, 1633 (1996).
- [12] P. L. Taberna, P. Simon, and J. F. Fauvarque, *J. Electrochem. Soc.* **150**, A292 (2003).
- [13] Y. Z. Wei, B. Fang, S. Iwasa, *J. Power Sources* **141**, 386 (2005).